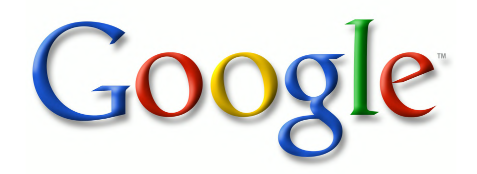
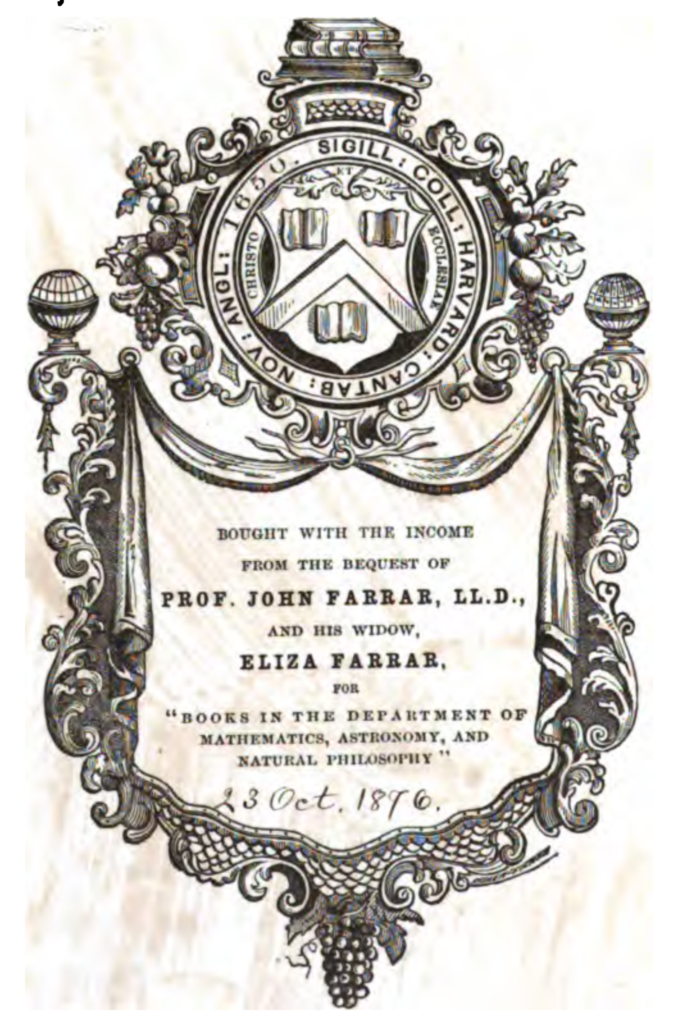



SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE

HANDBUCH

DER

MECHANISCHEN

WÄRMETHEORIE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

HANDBUCH

DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE

MIT

THEILWEISER BENUTZUNG

VON

É. VERDET'S THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR

BEARBEITET

VON

(Moritz)

DR. RICHARD RÜHLMANN,

erstem Lehrer der Mathematik und Physik am Königlichen Gymnasium

zu Chemnitz.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

ERSTER BAND.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1876.

VORREDE ZUR ERSTEN LIEFERUNG.

Seitdem man die mechanische Wärmetheorie mit so grossem Erfolge auf die Chemie, Astronomie, Physiologie angewendet hat, ist dieselbe nicht mehr bloss ein Theil der Physik. Das Studium dieser Disciplin ist daher nicht nur ein Bedürfniss für den Physiker, Mathematiker und Techniker, sondern alle, welche sich mit exacten Naturwissenschaften überhaupt beschäftigen, sind genöthigt, sich gründliche Kenntniss der diesem Wissenschaftszweige eigenthümlichen Gesetze und Methoden zu verschaffen.

Wir besitzen in Deutschland schon einige, zum Theil treffliche Werke, welche einzelne oder mehrere Capitel der mechanischen Wärmetheorie behandeln. Es fehlte unserer Literatur jedoch bisher an einer systematischen Darstellung dieses Gebietes, welche sowohl dem Studirenden der Mathematik, Physik, Chemie, Physiologie, Astronomie als Lehrbuch, als auch dem forschenden und lehrenden Fachmanne als Handbuch dienen konnte. Wir besassen kein Werk, welches es sich zur Aufgabe gestellt hatte, das gesammte Material der mechanischen Wärmetheorie, sowohl das experimentelle als das theoretische und speculative, nebst allen Anwendungen dieses gewaltigen Werkzeuges auf andere Naturwissenschaften zu umfassen.

Das Bedürfniss nach einem solchen Buche war in den verschiedensten Kreisen der Gelehrtenwelt fühlbar.

Dem Herausgeber schien das Verdet'sche Buch vorzugsweise geeignet, diesem Bedürfnisse Abhülfe zu verschaffen, und er entschloss sich daher, dasselbe dem deutschen Publicum zugänglich zu machen. Die Vorzüge Verdet's als physikalischer Schriftsteller sind ja auch in Deutschland allgemein anerkannt.

Die Théorie mécanique de la chaleur desselben bildet den 7. und 8. Band der von seinen Schülern gesammelten Werke. Dieselbe ist eine Bearbeitung der Vorlesungen, die er im Jahre 1864 und 1865 an der Sarbonne gehalten; die Herren Prudhon und Violle hatten die Herausgabe übernommen. Seit der Mitte des vorigen Jahrzehntes ist jedoch durch zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiete viel neues Material zu dem damals vorhandenen hinzugefügt worden; neuere Lehrbücher haben uns mancherlei methodische Fortschritte gebracht. Eine einfache Uebersetzung des Verdet'schen Werkes würde dem derzeitigen Stande der Wissenschaft daher nicht entsprochen haben, deshalb entschloss sich der Herausgeber eine Bearbeitung vorzunehmen, welche, eine grössere Vollständigkeit anstrebend, die Vorzüge der Verdet'schen Arbeit möglichst beizubehalten suchte.

Die so überaus bedeutungsvollen Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie in der Maschinenlehre sind in diesem Handbuche nur andeutungsweise, nur insoweit berücksichtigt worden, als dieselben für den exacten Naturforscher auch von theoretischer Wichtigkeit sind. Es wird dies um so mehr gebilligt werden, als dieses Gebiet bereits in den Werken Zeuner's und Grashof's vortreffliche Darstellungen gefunden hat.

Was die Behandlung des Materials betrifft, so muss vorausgeschickt werden, dass in einem wissenschaftlichen Handbuche der mechanischen Wärmetheorie auf die Anwendung höherer Mathematik selbstverständlich nicht verzichtet werden konnte; doch hat sich der Herausgeber bemüht, die Darstellung so einzurichten, dass auch weniger Geübte den Entwickelungen zu folgen im Stande sind. Jeder Studirende, der mit Erfolg Differential- und Integralrechnung und Einleitung in die analytische Mechanik gehört hat, wird genügende mathematische Kenntnisse besitzen, um ohne Anstoss die Lectüre des Buches durchführen zu können. Auf physikalischem und chemischem Gebiete sind nur solche Kenntnisse vorausgesetzt, welche in einem Cursus der Experimentalphysik und der Experimentalchemie an allen Hochschulen meist in den beiden ersten Semestern erworben werden.

Die geistige Arbeit, welche das Studium des Buches beansprucht, ist auch noch dadurch möglichst vereinfacht, dass an solchen Stellen, an denen von früher entwickelten Sätzen oder Formeln Gebrauch gemacht wird, im Texte auf diese verwiesen ist.

Der systematischen Darstellung der mechanischen Wärmetheorie geht die wörtliche Uebersetzung zweier Vorlesungen voraus, welche

Verdet im Jahre 1862 in der Société chimique de Paris gehalten hat. Der Herausgeber glaubte dieselben dem deutschen Publicum nicht vorenthalten zu dürfen, da es in unserer Sprache nur wenige Arbeiten giebt, welche in durchaus allgemein verständlicher und doch wissenschaftlicher Weise die Hauptgedanken und Resultate der mechanischen Wärmetheorie auf wenigen Seiten in so vollendeter Weise zum Ausdruck bringen. In den wissenschaftlichen Anmerkungen, welche diesen Vorlesungen folgen, hat Verdet so viele anregende Gedanken niedergelegt, dass auch der Fachmann dieselben vielleicht nicht ohne Interesse lesen wird. Einige Zusätze und Abänderungen, welche der Herausgeber für nöthig hielt, sind durch ein beigefügtes R. kenntlich gemacht.

So entlassen wir denn die erste Lieferung des Werkes in die Oeffentlichkeit, in der Hoffnung, dass wir unseren Fachgenossen keine ganz unwillkommene Gabe bringen, in der Hoffnung, dass damit den strebenden Studenten der exacten Naturwissenschaften und der Mathematik ein neuer Pfad geöffnet sein möge, auf dem es ihnen möglich ist in die Tiefen eines der wichtigsten Gebiete der Physik einzudringen.

Es soll dafür gesorgt werden, dass die anderen drei Lieferungen der ersten bald folgen können. Im nächsten Hefte findet sich zunächst die Behandlung der Heissluftmaschine, welche den Uebergang zum zweiten Hauptsatze bildet. Dieses wichtige Naturgesetz wird mit thunlichster Strenge begründet und sein Zusammenhang mit Gesetzen der Mechanik nachgewiesen werden. Hierauf soll der zweite Hauptsatz auf das Studium der Zustandsänderungen flüssiger, fester und dampfförmiger Körper angewendet werden. Auch die Dampfmaschine wird hier eine kurze theoretische Besprechung finden. Den Schluss des ersten Bandes bilden Untersuchungen über die Aenderungen der inneren Energie und über die Auflösungs- und Absorptionserscheinungen. Die dritte Lieferung umfasst die gesammte Gastheorie und die zahlreichen Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie in der Elektricitätslehre. Das vierte Heft bildet den Schluss des Werkes und wird die Anwendungen auf Chemie, Thier- und Pflanzenphysiologie und Astronomie behandeln. Bei Besprechung der chemischen Consequenzen der mechanischen Wärmetheorie soll auch die Theorie der durch explosible Gasgemische getriebenen Kraftmaschinen und die Theorie der Feuerwaffen erörtert werden. Hierauf wird eine kritische Geschichte der Thermodynamik folgen, welche sich bemühen wird den begründeten Ansprüchen

aller Nationen, welche an der Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie gearbeitet haben, gerecht zu werden. Eine möglichst vollständige, chronologisch geordnete Bibliographie soll das Ganze beenden.

Zum Schluss richten wir noch an alle Fachgenossen, welche Untersuchungen über Gebiete veröffentlicht haben, die mit der mechanischen Wärmetheorie in Beziehung stehen, die Bitte, dem Herausgeber diese Arbeiten gütigst mittheilen zu wollen, damit es möglich wird, den derzeitigen Stand der Wissenschaft recht vollständig darzustellen.

Zumal richte ich diese Bitte an solche Gelehrte, welche ihre Abhandlungen in Gelegenheitsschriften oder in Gesellschaftsschriften veröffentlicht haben, die in Deutschland wenig verbreitet sind.

Chemnitz, September 1873.

Richard Rühlmann.

VORBEMERKUNGEN ZUM ERSTEN BANDE.

Während des Zeitraumes, welcher seit Beginn des Druckes dieses ersten Bandes bis zur Vollendung desselben verflossen, ist die Literatur der mechanischen Wärmetheorie um eine Anzahl treff: licher Werke bereichert worden. Es sind dies: die neue Bearbeitung des betreffenden Bandes der Wüllner'schen Experimentalphysik, der erste Abschnitt von Grashof's theoretischer Maschinenlehre, die Neumann'schen Vorlesungen über mechanische Wärmetheorie und aus den allerletzten Tagen die systematische Umarbeitung der Clausius'schen Abhandlungen. Obgleich sich auch diese Werke in der Hauptsache an denselben Leserkreis wenden, für den die nachfolgenden Blätter bestimmt sind, so verfolgen dieselben doch immerhin so abweichende Ziele, dass die in diesem Handbuche niedergelegte bescheidene Arbeit ihre Berechtigung hoffentlich auch nach dem Erscheinen dieser zum Theil geradezu classischen Werke noch behalten wird.

Keines dieser Werke hat sich die Aufgabe gestellt, das gesammte Gebiet der mechanischen Wärmetheorie, das experimentelle sowohl als das theoretische, und die Anwendungen derselben in anderen Naturwissenschaften zu umfassen. Hier ist die Lösung der Aufgabe versucht worden, den heutigen Zustand dieser Disciplin möglichst vollständig wieder zu geben. Gerade durch diese eigenartige Bestimmung dieses Buches hat sich der Verfasser im weiteren Verlaufe seiner Arbeit immer mehr genöthigt gesehen, seinen eigenen Weg zu gehen und das Verdet'sche Buch, dessen Bearbeitung ursprünglich beabsichtigt war, mehr und mehr zu verlassen.

Obgleich eine thunlichste Vollständigkeit angestrebt ist und wohl auch die wichtigsten Arbeiten des In- und Auslandes in der Darstellung berücksichtigt worden sind, so soll durch das Buch das Studium der Originalarbeiten doch nicht überflüssig gemacht werden, es zeigt vielmehr die Stellung derselben im Gesammtorganismus der Wissenschaft und giebt ihre Resultate in systematischer Anordnung; bezüglich der Einzelheiten, zumal der experimentellen Untersuchungsmethoden, ist jedoch überall auf die Abhandlungen selbst verwiesen.

Durch eine möglichst umfängliche Anführung der Quellen hofft der Verfasser seinen Fachgenossen, zumal bei einschläglichen Arbeiten und bei Vorbereitung der Collegien, behülflich sein zu können; deshalb ist auch, um die Brauchbarkeit des Buches in diesem Sinne zu erhöhen, schon diesem Bande ein ausführliches alphabetisches Sach- und Namenregister beigefügt worden.

Da es wünschenswerth erschien, hinsichtlich der Bezeichnung in denjenigen Gebieten, deren weitere Ausführung von hervorragender technischer Bedeutung ist, grössere Uebereinstimmung mit dem ausgezeichneten Werke Zeuner's zu erzielen, so habe ich mich im weiteren Verlaufe der Arbeit entschlossen, die Zeuner'sche Definition des Ausdruckes „Wirkungsgrad" bei Kreisprocessen anzunehmen und für die Grösse, welche früher von Carnot, Redtenbacher, Rankine und Anderen Wirkungsgrad genannt wurde, den Namen „Verwandlungscoefficient" einzuführen. An sich kommt zwar wenig darauf an, ob man die eine oder die andere Bezeichnung wählt; da aber, wie Zeuner an Beispielen gezeigt hat, der Ausdruck Wirkungsgrad in einem bestimmten Sinne in der Maschinenlehre gebraucht wird, so ist es rathsam, dieses Wort den Technikern ganz zu überlassen und für die Grösse:

$$\frac{Q' - Q''}{Q'},$$

welche bei Kreisprocessen den Physiker einzig interessirt, einen neuen Namen zu wählen, durch welchen jedem Missverständnisse vorgebeugt wird.

Wir werden mit Verwandlungscoefficient das Verhältniss der in einem Kreisprocesse in Arbeit verwandelten Wärmemenge $(Q' - Q'')$ zur gesammten Wärmemenge Q' bezeichnen, welche während des Processes überhaupt aufgewendet worden ist. Zeuner nennt Wirkungsgrad eines Kreisprocesses das Verhältniss dieses Verwandlungscoefficienten zu dem Verwandlungscoefficienten eines Carnot'schen Kreisprocesses, in welchem dieselbe Gesammtwärmemenge Q' bei

den nämlichen Temperaturgrenzen wie vorher aufgewendet worden ist.

Ueberall, wo in Capitel III, D und vorher vom Wirkungsgrade die Rede ist, muss dafür das Wort Verwandlungscoefficient gesetzt werden, ausgenommen ist selbstverständlich der erste Theil der Anmerkung 1) auf Seite 315. In den späteren Abschnitten ist nur von dem neuen Ausdrucke Gebrauch gemacht worden.

Am Schlusse möchte ich denjenigen Herren, welche mich durch mündliche oder schriftliche Mittheilungen, oder durch Zusendung ihrer einschlagenden Arbeiten bei meinen Bemühungen unterstützt haben, wenigstens hierdurch meinen besten Dank sagen, da es mir nicht immer möglich gewesen ist, dies schriftlich zu thun; es gilt dies besonders den Herren Clausius, v. Dellingshausen, Dahlander, Joule, Kundt und Warburg, Kurz, R. Mayer, Mohr, Reye, Zech, Zeuner.

Möge dem vollständigen ersten Bande dieses Werkes eine ebenso freundliche Aufnahme zu Theil werden, wie der ersten Lieferung desselben.

Die erste Lieferung des zweiten Bandes, welche die Moleculartheorie und die Thermochemie behandelt, wird im Laufe dieses Sommers erscheinen.

Chemnitz, Ende Januar 1876.

Richard Rühlmann.

INHALTSVERZEICHNISS.

Zwei Vorlesungen É. Verdet's über mechanische Wärmetheorie.

Seite

Erste Vorlesung 1

Zweite Vorlesung 36

Anmerkungen und Ergänzungen zu den Vorlesungen.

Anmerkung 1. Ueber das Perpetuum Mobile 80

„ 2. Ueber den Ursprung der bewegenden Kraft in der Dampfmaschine, unter Zugrundelegung der Hypothese von der Materialität der Wärme 82

„ 3. Besprechung einiger Versuche Hirn's, welche der Theorie scheinbar widersprechen 83

„ 4. Ueber ein Theorem von Coriolis 87

„ 5. Ueber das Ausdehnungsgesetz der Gase 88

„ 6. Ueber die innere Arbeit in Krystallen und einigen Flüssigkeiten 89

„ 7. Ueber eine unrichtige Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme 90

„ 8. Ueber die Körper, die sich unter Einwirkung der Wärme zusammenziehen 92

„ 9. Ueber calorimetrische Messungen, bei welchen man auf die äussere Arbeit nicht Rücksicht genommen hat . 94

„ 10. Theorie der Constitution der Gase 95

„ 11. Wie Gase und Dämpfe äussere Arbeit entwickeln . . . 99

„ 12. Ueber den Werth, der sich für das mechanische Aequivalent der Wärme durch Betrachtung der Kohlensäure ergiebt 100

„ 13. Principien der Untersuchungen Thomson's und Joule's über die Wärmeerscheinungen in Bewegung befindlicher Gase 100

Seite

Anmerkung 14. Ueber die Entdeckung der Condensation, welche die Ausdehnung (Expansion) des Wasserdampfes begleitet 102
" 15. Ueber die Regeneratoren der Wärme in den Gasmaschinen 103
" 16. Bestimmung des ökonomischen Coefficienten für die Ericsson'sche Maschine und für die Maschine ohne Regenerator 104
" 17. Ueber die Gasmaschine, in welcher die Temperatur bis zum absoluten Nullpunkte der Wärme herabstiege 107
" 18. Ueber die Nothwendigkeit des Strebens der Wärme, von warmen zu kälteren Körpern überzugehen . . 108
" 19. Ueber die Rolle, welche die Reibung in den elektrothermischen Versuchen Favre's spielt 109
" 20. Die Entdeckung der Inductionserscheinungen 110
" 21. Die Ableitung der Inductionsgesetze aus der Theorie 111
" 22. Ueber die vollständige Umsetzung der Wärme in Arbeit durch die elektromagnetischen Maschinen (Joule) 113
" 23. Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme durch elektromagnetische Maschinen (Joule) 115
" 24. Ueber die Natur der elektromagnetischen und elektrodynamischen Kräfte 116
" 25. Die elektrolytische Convection 121
" 26. Ueber die Polarisation der Elektroden 122
" 27. Ueber die Auflösung des Zinks in verdünnten Säuren 123
" 28. Ueber die Anwendung der Messung der elektromotorischen Kräfte auf thermochemische Untersuchungen 123
" 29. Der Einfluss, den die Reibung des Blutes in den Gefässen auf die thierische Wärme hat 124
" 30. Ueber die Vegetationen, die ohne den Einfluss des Lichtes vor sich gehen 125
" 31. Das Absorptionsspectrum des Chlorophylls und der Einfluss der Farbe des Lichtes auf das Wachsthum der Pflanzen 127
" 32. Betrachtungen von Mayer über die Erscheinung von Ebbe und Fluth 131
" 33. Ueber eine Beweisführung Seguin's bei Betrachtung der Dampfmaschine 133
Postscriptum Verdet's zu den Anmerkungen (16. Juli 1862) 133
" 34. Ueber die Abhängigkeit der Farbe des venösen Blutes von der Temperatur 133
Ergänzung. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu 136

Systematische Darstellung der mechanischen Wärmetheorie.

I. Vorbegriffe.

A. Einleitung.

Seite

1. Ursprung der Theorie 147
2. Der Name, mit dem man dieselbe bezeichnet 148
3. Ueber eine zu allgemeine Auffassung und Darstellung dieser Theorie durch Macquorn Rankine 148
4. Welchen Weg wird man bei dieser Auseinandersetzung einschlagen? 149

B. Sätze aus der Mechanik.

5. Arbeit einer Kraft 150
6. Der Satz von der lebendigen Kraft 150
7. Ein Fundamentaltheorem der praktischen Mechanik 151
8. Satz von der Gleichheit der bewegenden Arbeit und Widerstandsarbeit 152
9. Grundsätze von Newton 152
10. Centralkräfte 153
11. Ueber die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile 154
12. Eine Eigenschaft der Kräftefunction 155
13. Bemerkenswerthe Form der Gleichung von der lebendigen Kraft 155
14. Eigenschaften der Function F 155
15. Die Energie eines Systemes 156
16. Der Zusammenhang der Arten der Energie 157
17. Actuelle Energie, potentielle Energie, totale Energie 158
18. Satz von der Erhaltung der Energie 158
19. Die totale Energie eines endlichen Systemes ist eine endliche Grösse 159
20. Scheinbare Schwierigkeiten 159
21. Umgehung derselben 160
22. Die relative potentielle Energie 161
23. Zerlegung der actuellen Energie eines Systemes in zwei Ausdrücke 161
24. Untersuchung des Falles, dass eine sehr rasch schwingende Bewegung und eine verhältnissmässig langsame Bewegung gleichzeitig stattfinden 162
25. Fortsetzung der vorigen Betrachtung 163
26. Untersuchung des Falles, in welchem sich eine unregelmässige Bewegung mit einer anderen Bewegung zusammensetzt, die sich von einem Punkte zum anderen stetig ändert 164
27. Beispiele 165
28. Andere Eintheilung der Gesammtenergie 165

C. Die Grundsätze der Wärmelehre.

29. Empfindung von Wärme und Kälte 166
30. Gleiche Temperatur und ungleiche Temperatur 166
31. Gesetze des Gleichgewichtes der Temperatur 167

Seite
32. Die Temperaturscalen 167
33. Es sind unendlich viele Scalen möglich 168
34. Princip der üblichen Scalen 168
35. Zwei Scalenarten 169
36. Dalton'sche Scala 170
37. Feste Punkte der Scalen 170
38. Luftthermometer 170
39. Ueber die Untersuchung der Erscheinungen der Ausdehnung und der Zustandsänderungen 171
40. Die allgemeine Aufgabe von Untersuchungen über die thermischen Eigenschaften der Körper 171
41. Specielle Fälle, die man besonders in der Wärmelehre betrachtet 172
42. Zusammenhang der Variabeln 172
43. Vollkommene Gase 173
44. Erscheinungen, durch welche sich das Gleichgewicht der Temperatur herstellt 173
45. Aequivalente Wärmeerscheinungen 174
46. Wahl der Wärmeeinheit 175
47. Entgegengesetzte Wärmeerscheinungen 175
48. Wärmeäquivalente. Wärmemengen 176
49. Was zu einer vollkommenen calorimetrischen Untersuchung gehört 177
50. Bedeutung der Zwischenzustände für dQ 180
51. Bestimmbarkeit der Constanten 180
52. Druck und Temperatur als unabhängige Variabele 181
53. Druck und Volumen als unabhängige Variabele 182
54. Beliebige Variabele 183

II. Der erste Hauptsatz. Der Grundsatz von der Aequivalenz zwischen Wärme und Arbeit.

1. Das Princip von der Aequivalenz zwischen Arbeit und Wärme 184

A. Umformung von Arbeit in Wärme.

2. Von der Reibung 185
3. Die Versuche Joule's 186
4. Versuche mit Wasser 187
5. Versuche mit Quecksilber 191
6. Versuche mit Gusseisen 191
7. Ergebnisse der Versuche Joule's 193
8. Genauigkeitsgrad der Versuche 194
9. Mechanisches Aequivalent der Wärme 194
10. Historisches über diese und ähnliche Versuche 195
11. Hirn's Versuche über den Ausfluss von Wasser unter hohem Drucke 196
12. Die Erklärung der Reibung mit Hülfe der Hypothese von der Körperlichkeit der Wärme 197

B. Umsetzung von Wärme in Arbeit.

13. Einleitung 198
14. Ueber Erscheinungen, die in den Dampfmaschinen stattfinden . 199

Seite

15. Versuche von Hirn 200
16. Ergebnisse der Versuche Hirn's 202
17. Umsetzung von Wärme in Arbeit durch Vermittelung von Gasen 204
18. Definition des vollkommenen Gases 204
19. Specialisirung der Formeln für vollkommene Gase 205
20. Graphische Darstellung der Arbeit 207
21. Wärmeäquivalent aus Gasen bestimmt 209

C. Aequivalenz von Wärme und Energie.

22. Schlussfolgerungen aus den vorhergehenden Untersuchungen . . 211
23. Unveränderlichkeit des mechanischen Aequivalentes der Wärme 212
24. Theoretische Betrachtungen über die strahlende Wärme 214
25. Ermittelung der Wärmemenge, die einer beliebigen Zustandsänderung eines Körpers entspricht 215
26. Versuche von Hirn über die Condensation von Dampf, welcher unter hohem Drucke ausströmt 216
27. Die Versuche Hirn's, das mechanische Aequivalent der Wärme durch Zusammenpressung von Blei durch Stoss zu bestimmen 218
28. Versuche von Edlund über Wärmeerscheinungen, welche entstehen, wenn bei Volumenänderungen fester Körper Arbeit geleistet wird 222
29. Neuere Versuche von Edlund 229
30. Anwendung der Ergebnisse des vorhergehenden Capitels auf calorimetrische Versuche 232

III. Anwendung des Principes von der Aequivalenz zwischen Wärme und Arbeit auf das Studium der Gase.

A. Vollkommene Gase.

1. Die Wärmemenge, welche einer endlichen Zustandsänderung entspricht 234
2. Berechnung von J aus den Eigenschaften der Gase 235
3. Eigenschaften vollkommener Gase 238
4. Versuche von Joule 238
5. Ueber den Genauigkeitsgrad der vorliegenden Versuche 248
6. Abänderung des vierten Joule'schen Versuches durch Hirn . 249
7. Die innere Energie eines Gases ist unabhängig vom Volumen . 251

B. Gase, wie dieselben in der Natur wirklich vorkommen.

8. Methode von William Thomson 254
9. Versuche von W. Thomson und Joule 256
9. Berechnung der Veränderung, welche die innere Energie durch die Ausdehnung eines Gases erleidet 262
10. Verhältniss zwischen der inneren und äusseren Arbeit, welche die Ausdehnung eines Gases begleiten 265
11. Ausdehnung eines Gases ohne Zuführung oder Wegnahme von Wärme 270
12. Die Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ 273

Seite

C. Ausströmen von Gasen.

1. Allgemeines und Historisches 283
2. Ableitung der allgemeinen Formel 284
3. Die Specialisirung der Formel für vollkommene Gase 287
4. Verschiedene Annahmen über die Temperaturverhältnisse im Gasstrom 288
5. Umgestaltung der Ausflussformel für den praktischen Gebrauch 293
6. Numerisches Beispiel 295
7. Ueberströmen eines Gases zwischen zwei Gefässen, deren Volumen constant ist 296
8. Ausströmen von Luft aus einem Gefässe in die freie Atmosphäre 300
9. Einströmen von Luft in ein Gefäss, in welchem die Luft verdünnt ist 301
10. Einströmen aus der freien Atmosphäre in ein luftleeres Gefäss . 303
11. Zeuner's Darstellung der Ausflusserscheinungen mit Rücksicht auf die Widerstände 304
12. Ueber die Annahme, dass der Druck in der Ausflussmündung gleich dem Drucke im Einströmungsgefässe ist 312

D. Ueber Kreisprocesse im Allgemeinen und die der Heissluftmaschinen im Besonderen.

1. Einleitende Bemerkungen 313
2. Die Definition des „Verwandlungscoefficienten“ einer Wärmemaschine 315
3. Graphische Darstellung der Kreisprocesse 316
4. Der Carnot'sche Kreisprocess 320
5. Die Gleichungen der isothermischen und adiabatischen Curven vollkommener Gase 321
6. Der Verwandlungscoefficient einer Heissluftmaschine, in welcher das Gas einen Carnot'schen Kreisprocess vollführt 322
7. Andere Ableitung des Verwandlungscoefficienten für den Carnot'schen Kreisprocess 324
8. Eine Eigenschaft der adiabatischen Curven 327
9. Heissluftmaschinen, in welchen das Gas einen beliebigen Kreisprocess durchläuft 328
10. Heissluftmaschinen, deren Verwandlungscoefficient ein Maximum ist 335
11. Die Maschine von R. Stirling 339
12. Maschine von Ericsson 343
13. Ueber einen allgemeinen von Zeuner eingeführten Kreisprocess 345
15. Die Maschine von Joule 354

IV. Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

A. Eine einfache Form des zweiten Hauptsatzes.

1. Ueber die Wärmemenge, welche beim Uebergange von einer isothermischen Linie auf eine andere zugeführt werden muss, und ihr Verhältniss zur gleichzeitig entwickelten äusseren Arbeit 358

Seite

2. Untersuchung des Falles, dass ein beliebiger Körper einen Carnot'schen Kreisprocess durchläuft 360
3. Das Verhältniss zwischen der übertragenen Wärme und der gleichzeitig entwickelten Arbeit ist constant 362
4. Vorläufige Formulirung des zweiten Hauptsatzes 365

B. Besprechung des Clausius'schen Beweises des zweiten Hauptsatzes.

1. Die Entdeckung des zweiten Hauptsatzes 366
2. Der Beweis des zweiten Hauptsatzes durch Sadi Carnot, unter Annahme einer materiellen Beschaffenheit der Wärme 366
3. Die Abänderung der Carnot'schen Beweisführung durch Clausius 368
4. Hirn's erste experimentelle Anordnung zur Begründung eines Einwurfes gegen den Clausius'schen Beweis 371
5. Die zweite experimentelle Anordnung Hirn's 374
6. Die äussere Energie hat das Streben, sich in calorische Energie umzusetzen 379
7. Rankine's Hypothese über die Erneuerung der äusseren Energie 381
8. Widerlegung der Rankine'schen Hypothese durch die Theorie der Strahlung 382
10. Einwendungen gegen den zweiten Hauptsatz, welche sich auf Betrachtungen der Vorgänge in der organischen Natur stützen 389

C. Verallgemeinerung des zweiten Hauptsatzes.

1. Ueber den Weg, welcher bisher eingeschlagen worden ist, um die Richtigkeit des zweiten Hauptsatzes nachzuweisen 391
2. Erweiterung des zweiten Hauptsatzes auf den Fall, dass die in Arbeit umgesetzte Wärme nicht den Körpern entzogen worden ist, zwischen denen der Wärmeaustausch stattgefunden hat . 392
3. Das Verhältniss der in einem solchen Kreisprocesse übergeführten zur verwandelten Wärme ist unabhängig von der Substanz . 396
4. Weitere Verallgemeinerung dieses Beweises 397
5. Analytische Darstellung des zweiten Hauptsatzes für den betrachteten Fall 399
6. Die Ermittelung des Werthes der Carnot'schen Function . . 403
7. Aequivalenz der Verwandlungen; Verwandlungswerth 405
8. Von den thermischen Curven und ihrer Anwendung zu graphischen Darstellungen 406
9. Allgemeiner Ausdruck des zweiten Hauptsatzes für den Fall eines geschlossenen, umkehrbaren Kreisprocesses 414
10. Nicht umkehrbare Kreisprocesse 416
11. Ueber die Grösse $\frac{Q}{T}$ 420
12. Der Verwandlungscoefficient beliebiger Maschinen 422

Seite

D. Die Herleitung des zweiten Hauptsatzes aus allgemeinen mechanischen Principien.

1. Allgemeines und Historisches 425
2. Das Hamilton'sche Princip 426
3. Das Hamilton'sche Princip und der zweite Hauptsatz . . . 431
4. Bedenken gegen die Entwickelungen Szily's 434
5. Die Ausgangspunkte der Clausius'schen Entwickelungen . . 436
6. Die mittlere lebendige Kraft eines in stationärer Bewegung begriffenen Systems ist gleich seinem Virial 437
7. Variirende Bewegung eines Punktes 440
8. Ueber die gegenseitige Stellung der Arbeiten von L. Boltzmann und R. Clausius 452
9. Ueber die Definition der Temperatur 459

V. Anwendungen der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie auf Veränderungen des Volumens und des Aggregatzustandes.

A. Volumenänderungen.

1. Wiederholung der beiden Hauptsätze 466
2. Verschiedene Formeln, welche aus dem ersten Hauptsatze folgen 467
3. Ableitung der Gleichung 5) durch Clausius 469
4. Anwendungen des zweiten Hauptsatzes auf das Problem der Volumenänderungen 474
5. Umwandlungen der Thomson'schen Gleichung und Vergleichung derselben mit experimentellen Resultaten 476
6. Versuche von Joule über die Wärmeentwickelung bei Compression von Flüssigkeiten 481
7. Bestimmung der specifischen Wärme der Flüssigkeiten bei constantem Volumen 485
8. Anwendung der Thomson'schen Formel auf feste Körper . . 492
9. Ableitung der allgemeinen Formeln 495
10. Die adiabatischen Coefficienten 503
11. Die Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles; andere Ableitung der Grösse x 506
12. Wärmeerscheinungen, welche bei elastischen Dehnungen der Körper stattfinden 512
13. Joule's Versuche über die Wärmeerscheinungen bei einseitigen Dehnungen und Pressungen fester Körper 517
14. Die Versuche von Edlund 520
15. Ueber die unvollkommenen Bestätigungen der Thomson'schen Formel. Dahlander's Versuche 524
16. Das abweichende Verhalten des Kautschuk und einiger anderer Substanzen 530
17. Anwendungen des zweiten Hauptsatzes auf Gase 540
18. Einige neue experimentelle Arbeiten über die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze 547
19. Vergleichung des Luftthermometers mit der absoluten Scala; neue Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes 550

Seite

B. Aenderungen des Aggregatzustandes.

1. Die scheinbaren Unstetigkeiten des Ausdehnungsgesetzes in der Nähe gewisser Punkte 559
2. Der Verdampfungsvorgang und der Siedeverzug 565
3. Schärfere Definition der Erscheinung des Siedens. Latente Wärme der Verdampfung 569
4. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die Verdampfungserscheinungen 573
5. Die specifische Wärme des gesättigten Dampfes. Die Gesammtwärme 579
6. Regnault's Messungen der Gesammtwärme 580
7. Regnault's Messungen der Spannkraft der gesättigten Dämpfe 585
Tabelle für gesättigten Wasserdampf 588
8. Die Experimentaluntersuchung von Fairbairn und Tate über die Dichte des gesättigten Wasserdampfes 597
9. Die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes 604
10. Ueber die Condensation des Wasserdampfes bei dessen Expansion. Versuche von Hirn 606
11. Die Schmelzungserscheinungen und die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf dieselben 609
12. Ueberschmelzung 611
13. Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf den Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand 612
14. Berechnung der Dichte des gesättigten Wasserdampfes aus Gleichung 25) 615
15. Die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes mit Hülfe der Gleichung für Dämpfe 618
16. Berechnung der specifischen Wärme m des gesättigten Dampfes für verschiedene Flüssigkeiten 619
17. Versuche von Hirn und Cazin über das Verhalten der gesättigten Dämpfe bei plötzlicher Compression oder Ausdehnung 627
18. Die specifische Wärme des gesättigten Dampfes bei constantem Dampfvolumen 629

C. Ueber das Ausströmen von Dämpfen.

1. Wenn gesättigter Dampf unter seinem eigenen Drucke ausströmt, überhitzt er sich 631
2. Ausfluss von Dampf durch eine Röhre 639
3. Specielle Fälle, numerische Beispiele 644
4. Zeuner's Theorie des Giffard'schen Injectors 647

D. Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand.

1. Die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Drucke 653
2. Der Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Eises . . . 658
3. Die Plasticität und Regelation des Eises 663

Seite

E. Ueber die thermischen Curven bei Dampf- und Flüssigkeitsgemischen.

1. Vorbetrachtungen; die Grenzcurven 667
2. Die Zustandsänderungen eines Dampf- und Flüssigkeitsgemisches längs einer adiabatischen Curve 671
3. Die isothermische Curve des Dampf- und Flüssigkeitsgemisches 680
4. Die isodynamische Curve von Dampf- und Flüssigkeitsgemischen 681
5. Die Curven constanter Dampfmenge und ihre Beziehungen zu den isodynamischen Curven 684
6. Die Beziehungen zwischen den adiabatischen Curven und den Curven constanter Dampfmenge 687

F. Ueberhitzter Dampf.

1. Die Abweichungen überhitzter Dämpfe vom Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase 692
2. Herwig's Untersuchungen über die Abweichungen der Dämpfe vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze . . . 698
3. Die thermischen Curven überhitzter Dämpfe. Das Gesetz von Hirn 705
4. Grashof's Ableitung der Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe 711
5. Die isodynamische und isothermische Curve überhitzter Dämpfe 714

G. Physikalische Betrachtungen über die Theorie der Dampfmaschine.

1. Allgemeine Betrachtungen 716
2. Der Verwandlungscoefficient einer Maschine mit vollständiger Ausdehnung (Expansion) 717
3. Der Verwandlungscoefficient einer Dampfmaschine mit unvollständiger Expansion 722
4. Ueber die Bedeutung des Watt'schen Dampfmantels 724
5. Maschinen mit zwei Flüssigkeiten 728
6. Maschinen mit überhitztem Dampfe 729
7. Gasmaschinen, welche mit überhitztem Dampfe arbeiten 733

VI. Andere Art der Anwendung der beiden Hauptsätze.

A. Untersuchungen über die innere Energie eines Körpers.

1. Methode von Kirchhoff 735
2. Anwendung auf vollkommene Gase 740
3. Die innere Energie eines Körpers im festen Zustande 742
4. Die innere Energie eines Körpers im flüssigen Zustande . . . 744
5. Die innere Energie eines Körpers im Zustande eines Dampfes oder Gases 745

B. Die Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten.

1. Ueber die Anwendung der vorstehenden Formeln 751
2. Die Ableitung der theoretischen Formeln 751

Seite

3. Der Vergleich der Kirchhoff'schen Formel mit Versuchsresultaten 761

C. Auflösung fester Körper.

1. Die theoretische Formel 764
2. Die Anwendung der Kirchhoff'schen Formel auf die Bildung gesättigter Salzlösungen 768
3. Die Formeln für die Bildung verdünnter Salzlösungen 773
4. Umgestaltung der Auflösungsformeln für Salze und Vergleich derselben mit Versuchsergebnissen 778

D. Ueber die Wärmeentwickelung bei Mischung von Flüssigkeiten 784

ERSTE VORLESUNG.

Inhaltsübersicht.

I. Gegenstand der Vorlesungen. — Gleichung der Arbeit und der lebendigen Kraft. — Allgemeine Schlussfolgerungen: Gleichheit der bewegenden und der Widerstandsarbeit bei Maschinen, die im Zustande gleichförmiger Bewegung angelangt sind; Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile. — Anführung von Thatsachen, welche diesen Schlussfolgerungen zu widersprechen scheinen.

II. Von der Reibung. — Die Theorie, welche das Ueberwiegen der motorischen über die nützliche Arbeit durch die Arbeit der Reibung erklärt, ist unhaltbar. — Reibung erzeugt Wärme.

III. Auseinandersetzungen über strahlende Wärme. — Die Natur der Wärme. — Wärme ist lebendige Kraft.

IV. Die durch die Reibung entwickelte Wärme ist das Aequivalent des Ueberschusses der motorischen Arbeit über die nützliche Arbeit. — Versuche von Joule. — Erste Feststellung des Begriffes: Mechanisches Aequivalent der Wärme.

V. Von der Dampfmaschine. — Die Arbeit der Molekularkräfte in diesen Maschinen ist Null. — Ursprung der bewegenden Kraft derselben: Zerstörung einer Wärmemenge, die der hervorgebrachten Arbeit äquivalent ist. — Versuche von Hirn. — Neue Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme.

VI. Allgemeiner Beweis und Aufstellung des Grundsatzes von der Aequivalenz zwischen Wärme und mechanischer Arbeit oder lebendiger Kraft. — Dieses Princip macht eine vollständige Revision der Wissenschaft nothwendig. — Art und Tragweite dieser Revision.

VII. Untersuchung der Wirkung der Wärme auf die Körper. — Innere Arbeit, äussere Arbeit bei Aggregats- und Volumenänderungen. — Neue Theorie der latenten Wärme. — Man begeht einen Fehler, wenn man die latente Wärme mit der äusseren Arbeit oder mit einem unvollkommenen Ausdrucke der inneren Arbeit vergleicht. — Bei dem heutigen Stande der Wissenschaft entzieht sich die innere Arbeit jeder Bestimmung. — Hülfsmittel, welche dazu dienen diese Schwierigkeit zu umgehen und Gleichungen zwischen den mechanischen und den thermischen Eigenschaften der Körper aufzustellen.

VIII. Besondere Untersuchung der Gase. — Thatsachen, welche zu beweisen scheinen, dass der Einfluss der Molekularattraction in diesen Körpern unmerklich ist. — Folgerungen: 1) Neue Theorie der Constitution der Gase. 2) Bei Volumenänderungen findet keine innere Arbeit statt. — Experimentelle Bestätigung dieser Folgerungen durch Joule. — Besprechung der Widersprüche, welche zwischen den Versuchen Joule's und bekannten Eigenschaften der Gase zu bestehen scheinen. — Verschiedene Formen dieser Versuche. — Ableitung der Formel,

welche das mechanische Aequivalent der Wärme durch die beiden specifischen Wärmen, den Ausdehnungscoefficienten und das Volumen der Gewichtseinheit eines Gases ausdrückt.

IX. Beschränkung auf vollkommene Gase. — In denjenigen Gasen, welche dem Mariotte'schen Gesetze nicht folgen, ist die innere Arbeit merklich, wenn auch sehr klein. — Versuche von Joule und W. Thomson. — Folgerungen hieraus.

Man nennt diejenige Wissenschaft mechanische Wärmetheorie oder auch Thermodynamik, welche die mechanischen Wirkungen der Wärme und die mechanischen Processe betrachtet, durch welche Wärme erzeugt wird. Diese Wissenschaft ist noch neu, denn es ist nicht viel mehr als vierzig Jahre[1]) her, dass Sadi Carnot die ersten Aufgaben, welche zu lösen waren, bezeichnet hat, und kaum dreissig Jahre[1]) sind verflossen, seitdem Julius Robert Mayer gezeigt hat, wo ihre Lösung zu suchen ist.

Nichtsdestoweniger ist diese Wissenschaft schon sehr entwickelt und hat Berührungspunkte mit fast allen anderen Wissenschaften gewonnen.

Die beiden Vorlesungen, die ich Ihnen auf Einladung Ihres Präsidenten halten will, gestatten mir höchstens Ihnen einen allgemeinen Ueberblick über ihre raschen Fortschritte zu geben.

Diese neue Wissenschaft beruht auf einigen fundamentalen Sätzen der Mechanik, auf die ich Sie bitte einen Augenblick Ihre Aufmerksamkeit zu lenken.

Allgemein bekannt ist das Gesetz, nach dem sich die Geschwindigkeit eines materiellen Punktes ändert, der durch eine constante Kraft bewegt wird; ferner ist bekannt, dass die in einer gegebenen Zeit erlangte Aenderung des Quadrats der Geschwindigkeit gleich ist dem doppelten Producte aus bewegender Kraft und dem in dieser Zeit durchlaufenen Wege, dividirt durch die Masse des bewegten Punktes.

Diese Aenderung der Geschwindigkeit ist eine Zunahme, wenn die bewegende Kraft in der Richtung wirkt, welche die ursprüngliche Geschwindigkeit besitzt, sie ist eine Abnahme, wenn das Gegentheil stattfindet.

Das Product aus Kraft und durchlaufenem Wege führt den Namen: „Arbeit der Kraft“; man hat sich geeinigt, diese als positiv oder als negativ anzusehen, je nachdem die Kraft eine bewegende oder eine widerstehende ist; d. h. je nachdem sie in der Richtung der Anfangsgeschwindigkeit oder dieser entgegengesetzt wirkt.

Man nennt das halbe Product aus Masse und Quadrat der Geschwindigkeit „lebendige Kraft“, und mit Hülfe dieser beiden Definitionen lässt sich der vorige Satz auch auf folgende Weise ausdrücken:

---

[1]) Verdet schrieb diese Vorlesung 1862.

Bei einer gleichmässig geänderten Bewegung eines Punktes ist die Arbeit während einer gegebenen Zeit gleich der Aenderung der lebendigen Kraft [1]).

Dieser Satz, der unmittelbar aus den Definitionen und aus dem Principe folgt, die Kräfte durch die Geschwindigkeiten zu messen, lässt sich ohne Schwierigkeiten verallgemeinern.

Man verlässt zuerst mit Hülfe der gewöhnlichen Methoden der Infinitesimalrechnung die Beschränkung auf constante Kräfte, die in die Einleitung lediglich der Klarheit der Definitionen halber eingeführt ist. Man lässt ferner die Beschränkung der Richtung dadurch fallen, dass man unter der Arbeit einer gegen die Bewegungsrichtung geneigten Kraft die Arbeit derjenigen Componente versteht, welche der Bewegung parallel ist. Endlich betrachtet man irgend welches System von Körpern und Kräften und man zeigt, dass in allen Fällen: Die Summe der in einer gegebenen Zeit geleisteten Arbeiten gleich ist der Aenderung der Summe der lebendigen Kräfte in dieser Zeit. Dies ist das Princip, welches unter dem Namen der Gleichung der Arbeit und lebendigen Kräfte bekannt ist; auf ihm beruht bekanntlich die gesammte Theorie der Maschinen.

Die Arbeitsgrössen werden in Zahlen ausgedrückt, und zwar dient die Arbeit als Einheit, welche durch ein Kilogramm geleistet wird, dessen Angriffspunkt unter der Wirkung der Schwere in der Richtung der Kraft einen Weg gleich einem Meter durchläuft [2]). Sagt man also, dass unter gegebenen Umständen die Arbeit eines Systems positiv und $= 100$ ist, so heisst das, dass man mit diesem System dieselbe mechanische Wirkung hervorbringen kann, die man durch den Fall eines Gewichtes von 100 Kilogrammen von einem Meter Höhe erzielen kann, oder was dasselbe ist, wenn man die Schwerkraft als constant ansieht, durch den Fall eines Gewichtes von 1 Kilogramm, welches von einer Höhe von 100 Metern herabfällt.

Umgekehrt ist eine negative Arbeit von 100 gleich der Arbeit eines Systemes, dessen mechanische Wirkung durch denselben Aufwand hervorgebracht werden kann, welcher nöthig ist, um ein Gewicht von 100 Kilogrammen auf die Höhe von einem Meter zu erheben, ohne dass dasselbe auf dieser Höhe mit einer merklichen Geschwindigkeit ankommt.

Es ist nicht die Absicht, hier zu erinnern, wie aus dieser Arbeitsgleichung die gesammte Theorie der Wirkungen der Maschinen hervorgeht; aber es ist nöthig, die Aufmerksamkeit auf zwei allgemeine Be-

---

[1]) In Frankreich und England ist es üblich das ganze Product aus Quadrat der Geschwindigkeit und Masse mit dem Namen „lebendige Kraft“ zu bezeichnen. In der deutschen Bearbeitung sind auch die in Deutschland gebräuchlichen Definitionen eingeführt, d. h. es ist unter lebendiger Kraft durchgängig die Hälfte des Productes aus Masse und Quadrat der Geschwindigkeit zu verstehen. R.

[2]) Diese Einheit bezeichnet man gewöhnlich mit dem etwas barbarischen Namen Kilogrammeter. V.

dingungen zu lenken, welchen die Bewegung jeder Maschine genügen muss, und die sich aus dieser Gleichung ergeben.

Erstens, bei jeder Maschine, deren Bewegung eine gleichmässige geworden ist, oder im Allgemeinen in jedem Systeme, dessen Geschwindigkeiten unabhängig von der Zeit geworden sind, ist die Summe der lebendigen Kräfte unveränderlich, mithin in jeder Periode, die man betrachtet, die Summe der Arbeiten Null. Mit anderen Worten, die bewegende Arbeit ist unaufhörlich gleich der Arbeit des Widerstandes, jedoch von entgegengesetztem Vorzeichen. Sind die Geschwindigkeiten zwar nicht constant, dagegen aber periodisch veränderlich geworden, wie dies z. B. in einer Maschine mit hin- und hergehender Bewegung der Fall ist, so bleibt die Gleichheit zwischen der Arbeit der Bewegungskräfte und der Widerstandskräfte zwar nicht mehr für einen beliebigen Zeitraum bestehen, wohl aber für die Dauer einer vollen Periode, oder einer ganzen Anzahl solcher Perioden.

Sind ferner die Kräfte, die auf ein System wirken, einestheils die gegenseitigen Wirkungen, welche die einzelnen Punkte dieses Systems auf einander ausüben, sind dieselben also nach den Graden gerichtet, welche diese Punkte unter sich verbinden und nur von den Entfernungen derselben abhängig, wirken anderentheils nur Kräfte, die von festen Centren ausgehen und die denselben Bedingungen unterworfen sind, so ist die Summe der lebendigen Kräfte am Anfang und zu Ende eines Zeitraumes dieselbe, wenn die Körper des Systems sich in diesen beiden Momenten an derselben Stelle befinden; die Summe der Arbeiten der Kräfte während dieses Zeitraumes ist Null. Diesen Bedingungen wird aber in allen Fällen Genüge geleistet, die in der Natur überhaupt vorkommen.

Dieses Gesetz, welches auf den sichersten Vorstellungen ruht, die wir uns über die Art der Wirkung der Naturkräfte machen können, ist nichts Anderes als der Grundsatz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile.

Dasselbe zeigt, dass es unmöglich ist durch irgend eine Combination von Naturkörpern eine Maschine zu bilden, deren Theile, nachdem sie einmal in Bewegung gesetzt und in irgend einer Stellung nur den gegenseitigen Wirkungen dieser Theile und der Wirkung der Schwere oder ähnlicher äusserer Kräfte überlassen sind, späterhin zu dieser Stellung mit grösseren Geschwindigkeiten gelangen, als die waren, die sie anfangs besessen haben.

Ein Perpetuum mobile suchen, heisst also eine Maschine suchen, welche, nachdem sie in Bewegung gesetzt worden, sich selbst überlassen, in gewissen Zeitperioden ihre ursprüngliche Geschwindigkeit wieder annähme, aber während diesen Perioden einem anfänglich in Ruhe befindlichem Körper eine endliche Geschwindigkeit ertheilte. Es ist klar, dass beide Arten der Unmöglichkeit vollkommen identisch sind [1]).

---

[1]) Siehe die Anmerkung [1]) am Ende dieser Vorlesungen.

Es scheint nicht leicht möglich, von diesem Gesetze ausgehend neue Entdeckungen zu machen. Die Theorie der einfachen Maschinen steht fest und die Kritiken der trügerischen Entdeckungen eines Perpetuum mobile sind heutzutage ohne Interesse. Dennoch ist aus einer neuen Anwendung dieser scheinbar abgenutzten Principien die ganze mechanische Wärmetheorie hervorgegangen.

Es wird für unsere Zwecke genügen auf folgende zwei Regeln zu achten: Erstens werden wir immer neben den unmittelbar sichtbaren Bewegungen der Maschinen auch jene mehr verborgenen Bewegungen betrachten, welche in den kleinsten Theilen der Körper stattfinden und die auf unsere Sinne durch Eindrücke wirken, die deren wahre Natur verhüllen. Ferner werden wir immer, wenn uns in den üblichen Theorien eine Kraft begegnet, deren Wirkungsweise mit den allgemeinen Gesetzen der Wirkung von Naturkräften nicht übereinstimmt, diese Kraft als eine mathematische Fiction verwerfen und uns bemühen ihr eigentliches Wesen, das sich uns verbirgt, zu ergründen.

Ohne diese beiden Maximen würde sich jede Theorie der Maschinen verwirren, jede Maschine in Bewegung würde uns als ein directer Widerspruch gegen das Gesetz von der Gleichheit der bewegenden Arbeit und der Widerstandsarbeit, oder als eine Lösung des Problemes vom Perpetuum mobile erscheinen. Das einzige Mittel, diesen Widersprüchen zu entgehen, wird darin liegen, über Natur und Wirkungsweise der Wärme Vorstellungen zuzulassen, deren Tragweite künftig den einfachen Kreis von Erscheinungen überschreiten wird, in welchen wir ihre erste Erklärung gefunden haben.

II.

Ich behaupte zunächst, dass es keine Maschine giebt, bei welcher, wenn dieselbe den Zustand ihrer gleichförmigen Bewegung erreicht hat, die Widerstandsarbeit gleich der motorischen (bewegenden) Arbeit ist. So paradox diese Behauptung auch scheinen mag, so drückt sie dennoch Nichts aus, was im Grunde nicht in jedem gewöhnlichen Lehrbuche der Mechanik enthalten wäre; es ist Nichts als die wahre Interpretation des steten Ueberwiegens der bewegenden Arbeit der Maschinen über die nützliche Arbeit derselben.

Betrachten wir zunächst eine hydraulische Maschine, welche dazu bestimmt ist, Wasser zu heben, d. h. eine Erscheinung hervorzubringen, welche mit dem Vorgange gleichartig ist, von dem seine Bewegung herrührt; dies vereinfacht die Vergleichung der beiden Arten von Arbeit. Von dieser Art war die alte Maschine von Marly, deren Ueberreste noch vor einigen Jahren in Thätigkeit waren. Ebenso gehört hierzu die berühmte Maschine, welche Reichenbach auf den Salinen von Berchtesgaden aufgestellt hat, und die von Juncker in den Gruben von

Huelgoat[1]). In eine Maschine dieser Art tritt in einer gegebenen Zeit eine bestimmte Wassermenge ein, welche von einer bestimmten Höhe herabfällt und welche, wenn die Maschine vollkommen ist, mit derselben Geschwindigkeit entweicht, welche sie vor ihrem Herabstürzen besass. Das Product aus diesem Wassergewichte und der Fallhöhe stellt sichtlich die motorische Arbeit dar! In derselben Zeit wird durch die Thätigkeit der Maschine eine andere Wassermenge einem Reservoir entnommen, es kann dies der Strom des bewegenden Wassers selbst sein, und in ein höher gelegenes Reservoir gehoben. Diese negative Arbeit der Schwere, das Product des gehobenen Wassergewichtes mit der Niveaudifferenz beider Reservoire, ist das, was wir die nützliche Arbeit nennen.

Jedermann weiss, dass dies nur ein Bruchtheil der motorischen Arbeit ist. In der Maschine von Marly war es kaum $^1/_{10}$, in den Maschinen von Huelgoat war es beinahe $^2/_3$, und dieses Verhältniss ist eine obere Grenze, welche fast nie überschritten worden ist.

Man erklärt diese allgemeine Thatsache gewöhnlich durch Betrachtung dessen, was man „passive Widerstände“ nennt, d. h. durch die Annahme von Kräften, welche, indem sie der Bewegung der Maschine Hindernisse bereiten, eine negative Arbeit vollführen, welche genau gleich dem absoluten Werthe des Ueberschusses der motorischen Arbeit über die nützliche Arbeit ist. Untersuchen wir, welchen Werth diese Erklärung hat.

Es giebt einen Theil der passiven Widerstände, über den ich Ihnen durchaus keine Beobachtung mittheilen kann. Dahin gehört jede Mittheilung von Bewegung, sei es an die umgebende Luft, sei es an die Unterlagen der Maschine, welche die Theorie als unerschütterlich voraussetzt; es ist dies eine unnützliche Entwickelung lebendiger Kräfte, die einen bestimmten Bruchtheil der motorischen Arbeit zum Aequivalente hat. In der übergrossen Zahl der Fälle ist dies jedoch der geringste Theil der Arbeit der passiven Widerstände. Der weitaus grösste Theil muss fast immer derjenigen besondern Kraft zugeschrieben werden, die den Namen Reibung führt, und diese Kraft war es besonders, auf welche ich Ihre Aufmerksamkeit zu lenken wünschte.

Was ist Reibung? Sie ist eine reine Widerstandskraft, unfähig die Maschine aus dem Zustande der Ruhe herauszubringen oder die Geschwindigkeit derselben zu vermehren; sie ist eine Kraft, welche immer strebt, wenn zwei mit verschiedener Geschwindigkeit begabte Oberflächen in Berührung sind, die Bewegung der schnelleren zu verlangsamen.

Sie ist keine elementare Arbeit, sondern die Resultante von Wirkungen, welche zwischen den Molekülen der reibenden Flächen stattfinden. Wir wissen fast Nichts von diesen Wirkungen, nur dass sie den allgemein gültigen Naturkräften Folge leisten, die wir vor Kurzem bei

---

[1]) Huelgoat ist ein Flecken im Arrondissement Châteaulin des Departement Finistère. R.

Besprechung des Perpetuum mobile erwähnt haben. Wir brauchen aber auch gar nicht mehr zu wissen, um feststellen zu können, dass sie gar keine Arbeit leisten, und dass sie folglich über die Thatsache, um deren Erklärung es sich handelt, keine Auskunft geben können. Bei den gewöhnlichen Maschinen nutzen sich die reibenden Flächen ab, und die Schmiermittel, mit denen man diese überzieht, verändern sich; man könnte glauben, dass die Arbeit, welche diesen molekularen Aenderungen entspricht, genau äquivalent dem Theile des Ueberschusses der motorischen Arbeit über die nützliche Arbeit sei, den man der Reibung zuschreibt. Aber es ist leicht einzusehen, dass es eine Maschine geben könnte, deren reibende Oberflächen so gut bearbeitet wären und die aus so widerstandsfähigem Material angefertigt wäre, dass ihre Abnutzung selbst für längere Zeiten unmerklich bliebe; es wäre nicht einmal schwierig dieselbe praktisch herzustellen. Betrachten wir aber in diesem Falle die Arbeit der Molekularkräfte, deren Resultante die Reibung ist, während der Dauer einer dieser Perioden, die zwischen zwei genau identischen Zuständen der Maschine liegen, so wird es einleuchtend sein, dass diese Arbeit genau Null sein muss, da zu Anfang und zu Ende der Periode die gegenseitige Lage der wirkenden Moleküle dieselbe sein muss.

Wohin führt alsdann die übliche Erklärung des Ueberwiegens der motorischen Arbeit über die nützliche? Können wir in derselben etwas anderes als lediglich eine rein mathematische Fiction sehen, die vielleicht als vorläufige Darstellung eines unbekannten Vorganges nützlich ist, die aber als Ausdruck der Wirklichkeit für jeden Verstand, welcher nicht die sichersten Begriffe der Wissenschaft verwerfen will, unannehmbar ist? Dürfen wir nicht vermuthen, dass überall, wo es Reibung ohne Aenderung der Oberflächen giebt, irgend eine unbemerkte Aenderung stattfindet, die thatsächlich der Arbeit äquivalent ist, welche die Reibung zu absorbiren scheint?

Für das Auge des reinen Mechanikers kann es scheinen, als ob sich keine ähnliche Aenderung vollzöge, der Physiker aber wird ohne Zweifel an eine bekannte Erscheinung denken, die schon die gewöhnliche Erfahrung ergiebt und die man schon mehr als ein Mal versucht hat wissenschaftlichen Ermittelungen zu unterwerfen. Ich spreche von den Temperaturerhöhungen, welche immer bei reibenden Oberflächen stattfinden und die um so beträchtlicher sind, je mächtiger die Reibung ist, oder was auf dasselbe hinausläuft, je merklicher der unerklärte Verlust an Arbeit ist.

Ohne mich dabei aufzuhalten Ihnen die Gesetze dieser Erscheinung auseinanderzusetzen, will ich Sie auf den wesentlichen Charakter derselben aufmerksam machen. Es ist dies eine Erwärmung, der keine Abkühlung eines anderen Theiles der Maschine entspricht. Es ist etwas wesentlich Anderes, als eine andere Vertheilung von Wärme, welche vorher schon vorhanden war; es ist eine Entwickelung oder, besser ausgedrückt, eine wirkliche Schöpfung von Wärme. Was liegt näher als

hierin das Aequivalent der Differenz zwischen der motorischen Arbeit und der nützlichen Arbeit zu erkennen, die wir uns zu erklären bemüht waren.

III.

Um den Werth dieser Vermuthung schätzen zu können, betrachten wir eine Art von Vorgängen, die von denen, welche bei Maschinen vorkommen, vollkommen verschieden sind: die Erscheinungen der strahlenden Wärme.

Erinneren wir uns der sämmtlichen Versuche, welche von Delaroche, Bérard, Melloni[1]) und anderen Physikern über das angestellt worden sind, was man sowohl im allgemeinen, als im wissenschaftlichen Sprachgebrauche „Wärmestrahlen“ nennt.

Diese Versuche sind vollkommen übereinstimmend mit denjenigen, durch welche die wahre Theorie des Lichtes hergestellt worden ist, und wenn wir über die Natur der Lichtstrahlen Schlüsse zulassen, welche heutzutage von Niemand mehr bestritten werden, so können wir in gleicher Weise in den Wärmestrahlen nichts Anderes sehen, als eine besondere schwingende Bewegung. Und selbst wenn wir uns strenger an die Erfahrung halten wollen, so müssen wir nach der Gesammtheit bekannter Thatsachen sagen: wird ein Körper von höherer Temperatur in eine Umgebung von Körpern gebracht, deren Temperatur niedriger als die seine ist, so entwickelt sich ein System schwingender Bewegungen, deren Fortpflanzung bestimmten Gesetzen unterworfen ist; auf diesen Schwingungen beruht die Erscheinung der Mittheilung der Wärme, und unter gewissen Umständen sind dieselben fähig auf unsere Augen zu wirken, indem sie gleichfalls Lichterscheinungen hervorbringen. Man hat keinen Grund die beiden Arten von Erscheinungen verschiedenen wirkenden Ursachen zuzuschreiben.

Diese fundamentale Uebereinstimmung von strahlender Wärme und Licht ist vor zwanzig Jahren[2]) von Melloni[3]) in seiner zu wenig bekannten Abhandlung: „Ueber die Identität von Strahlen aller Art“ ausgesprochen und nachgewiesen worden. Jedenfalls war sich Melloni bewusst, dass noch ein wichtiger Schritt zu thun war, um zu einer vollständigen Erklärung zu gelangen. Man konnte damals die Interferenz der Wärmestrahlen noch nicht experimentell herstellen; es war noch Niemandem gelungen, indem man Wärme zu Wärme brachte, Kälte zu erhalten, wie man, wenn Licht zu Licht gebracht wurde, unter passenden

[1]) In neuerer Zeit sind diesen Experimentatoren noch Knoblauch und Tyndall zuzufügen. R. — [2]) Die Vorlesungen Verdet's sind im Jahre 1862 geschrieben. R. — [3]) Gelesen in der Akademie zu Neapel am 2. Februar 1842 und in demselben Jahre in der Bibliothèque universelle de Genève erschienen. V.

Umständen Dunkelheit erhalten konnte. Fünf Jahre später lehrten Fizeau und Foucault[1]) in einer Abhandlung, die sie der Akademie vorlegten, die Versuche kennen, welche die Interferenz der Wärme so anschaulich wie die Interferenz des Lichtes machten.

Nach dieser wichtigen Veröffentlichung blieb nicht ein einziger wahrscheinlicher Grund übrig, um gegen eine Theorie zu opponiren, welche in den Wärmestrahlen nur ein System schwingender Bewegungen erblickt. Wir werden es als eine unbestrittene Thatsache betrachten, dass in der ganzen Umgebung eines Körpers, der auf eine höhere Temperatur gebracht ist, eine schwingende Bewegung durch die Wirkung dieser Temperaturerhöhung entsteht, in anderen Ausdrücken, dass sich in derselben eine bestimmte Menge lebendiger Kraft entwickelt. Während der auf eine höhere Temperatur erhitzte Körper, welcher als Wärmequelle dient, diese Entwickelung lebendiger Kraft veranlasst, kühlt er sich gleichzeitig ab.

Wenn umgekehrt eine schwingende Bewegung, die ein System von Wärmestrahlen bildet, sich dadurch abschwächt oder verschwindet, dass sie einen Körper trifft, welcher die Eigenthümlichkeit besitzt, die wir „absorbirende Kraft“ nennen, so erwärmt sich dieser Körper.

Der Abkühlung eines Körpers durch Strahlung entspricht also im umgebenden Raume die Entwickelung einer gewissen Menge lebendiger Kraft; der Erwärmung eines kalten Körpers, die aus einer Absorption strahlender Wärme hervorgeht, entspricht im Gegentheil das Verschwinden einer gewissen Menge lebendiger Kräfte. Also die Erwärmung und die Abkühlung sind immer Phänomene derselben Art, durch welche Ursache sie auch veranlasst sein mögen. Sie müssen in allen Fällen als äquivalent mit rein mechanischen Erscheinungen betrachtet werden. Die Erwärmung kann nur eine Gesammtheit derartiger Veränderungen sein, wie dieselben bei dem Verschwinden einer bestimmten Summe lebendiger Kräfte vor sich gehen, d. h. entweder eine Arbeitsleistung oder eine Entwickelung lebendiger Kräfte, oder eine Vereinigung dieser beiden Arten von Erscheinungen in bestimmtem Verhältnisse. Es ist äusserst leicht einzusehen, dass wirklich der Erwärmung mechanische Arbeit entspricht.

Durch Einwirkung der Wärme ändert sich das Volumen des Körpers, die Moleküle entfernen sich aus den Gleichgewichtslagen, in welchen ihre gegenseitigen Wirkungen sie festzuhalten streben, und diese gegenseitigen Wirkungen leisten eine negative Arbeit. In derselben Zeit vollzieht sich auch jene Aenderung der Eigenschaften des Körpers, die wir Temperaturänderung nennen, und es liegt nahe, darin die Wirkung der Aenderung der Summe der lebendigen Kräfte der kleinsten Theile des Körpers zu sehen.

---

[1]) Fizeau und Foucault, Comptes rendus, Bd. XXV, und Poggend. Annalen Bd. 72. R.

Es kommt ausserdem wenig darauf an, ob man diese letzte Schlussfolgerung zulässt, oder ob man dieselbe verwirft; nichtsdestoweniger kann man doch für gewiss ansehen, dass die Erwärmung eines Körpers eine gewisse Arbeitsleistung und die Entwickelung einer bestimmten Summe lebendiger Kräfte darstellt, oder, besser gesagt, selbst ist. Die Arbeit, um die es sich handelt, entsteht zwar aus molekularen Verschiebungen, die sich der Beobachtung entziehen, und die uns lediglich durch die Aenderung der Gestalt und der äusseren Dimensionen des Körpers bekannt sind; auch ist uns die entwickelte lebendige Kraft beinahe ebenso unmerklich, sie gehört weder zu Bewegungen des Körpers als Ganzes, noch auch zu direct wahrnehmbaren Schwingungen der Bestandtheile desselben, deren Folge z. B. Tonerscheinungen sind; sie liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in Schwingungen der letzten Elemente der wägbaren oder unwägbaren Materie, welche unsere Sinne nicht mehr zu unterscheiden im Stande sind. Vom Standpunkte der Mechanik aus haben aber diese Eigenthümlichkeiten keine Wichtigkeit, und sie können uns nicht hindern, in der Erwärmung eines Körpers ebenso deutlich das Aequivalent einer mechanischen Arbeit zu erkennen, als in der Hebung eines Gewichtes oder dem in Bewegung setzen eines Geschosses.

IV.

Kehren wir nun, nachdem wir in den Besitz dieses neuen Principes gelangt sind, zu den Maschinen zurück, die wir vorher betrachtet haben, so wird nun die Frage, die wir uns dort gestellt hatten, ihre unmittelbare Lösung finden. Die Wärme, die an denjenigen Punkten entwickelt wird, an welchen Reibung stattfindet, ist ein mechanisches Phänomen, eine Verbindung von mechanischer Arbeit und lebendigen Kräften in einem Verhältniss, das wir nicht näher zu bestimmen brauchen. Es ist klar, dass diese Wärme der Differenz äquivalent sein kann, welche zwischen der motorischen und nützlichen Arbeit besteht, um deren Erklärung es sich handelt. Ich sage, dass sie äquivalent *sein kann*, und Sie werden hinzufügen, dass sie es *sein muss*. Die Arbeitsgleichung muss nothwendiger Weise in jedem Augenblicke erfüllt sein, nur dürfen wir uns nicht auf diejenigen lebendigen Kräfte oder sichtbaren Arbeiten beschränken, welche man gewöhnlich allein betrachtet hat, sondern wir müssen auch die lebendigen Kräfte und die Arbeiten berücksichtigen, die uns unter der Gestalt von Wärme bemerklich werden. Wenn man diese Glieder der Arbeitsgleichung vernachlässigt, so scheint das fundamentale Theorem der angewandten Mechanik fehlerhaft zu sein, ihre Einführung dagegen scheint vollkommen zu genügen, um alle Schwierigkeiten zu lösen.

Nachdem wir an diesem Punkte angelangt sind, können wir die Genauigkeit unserer Schlussfolgerung der Prüfung durch das Experiment unterwerfen. Wir können untersuchen, ob es wirklich wahr sei, dass die durch die Reibung in den Maschinen entbundene Wärme genau äquivalent der unerklärten Differenz zwischen der nützlichen und motorischen Arbeit sei. Wenn es auch unmöglich ist diese Wärmemenge in dem Zustande von lebendiger Kraft oder Arbeit zu messen, in welchem man sie zum Beispiel mit der Arbeit der Schwere auf einen Körper vom Gewichte eines Kilogrammes vergleicht, der von der Höhe eines Meters herabfällt, so können wir sie doch mit einer anderen Wärmemenge vergleichen, die mit Strenge definirt ist und zur Einheit genommen wird.

Als Resultat eines solchen Verfahrens wird sich eine in diesen Einheiten ausgedrückte Wärmemenge ergeben, dieselbe wird zwar nicht unmittelbar selbst ein Ausdruck der Differenz zwischen motorischer und nützlicher Arbeit sein, sondern diese Wärmemenge wird nur einem Ausdrucke gleich sein, den man erhält, wenn man diese Differenz durch das Verhältniss der Wärmeeinheit zur Arbeitseinheit dividirt. Die Anzahl der Wärmeeinheiten, welche in irgend einer Maschine durch die Reibung entwickelt wird, muss folglich in einem constanten Verhältnisse zu der Arbeitsmenge stehen, die man für gewöhnlich als durch die Reibung absorbirt annimmt. Dieses constante Verhältniss wird also den mechanischen Werth derjenigen Wärmeerscheinungen bestimmen, welche eine Wärmeeinheit definiren.

Der Versuch ist angestellt worden.

Der Physiker, der durch seine Arbeiten vielleicht das Meiste zur Schöpfung der mechanischen Wärmetheorie beigetragen hat, es ist dies Joule, hat Reibungen verschiedenster Art durch eine Methode untersucht, die ihm gestattete die Mengen der entwickelten Wärme und der verbrauchten Arbeit zu messen. Ein sehr einfacher Mechanismus, der durch den Fall eines Gewichtes in Bewegung gesetzt wurde, drehte ein kleines Schaufelrad im Innern einer Wasser- oder Quecksilbermasse, welche durch feste Hindernisse in ihren Bewegungen gestört wurde. Die Reibung der Flüssigkeit sowohl an sich selbst, als an den festen Hindernissen und beweglichen Schaufeln entwickelte eine Wärmemenge, die man leicht aus den Temperaturerhöhungen der verschiedenen Theile des Apparates ermitteln konnte. Die Arbeit, welche aufgewendet wurde, um die Bewegung zu unterhalten, war durch den Fall eines bewegenden Gewichtes gegeben; wenn man den Correctionen Rechnung trug, die durch die Reibung derjenigen beweglichen Theile der Maschine nöthig wurden, die sich ausserhalb der calorimetrischen Vorrichtungen befanden, so erhielt man dann unmittelbar das Verhältniss der mechanischen Arbeit, die aufgewendet worden war, um die gemessene Wärmemenge zu entbinden, zu dieser Wärmemenge selbst. Die Versuche über das Wasser haben gezeigt, dass jede entwickelte Wärmeeinheit einem Aufwande von 424 Arbeitseinheiten entspricht. Die Versuche mit Quecksilber haben

425 ergeben, was der Zahl 424 sehr nahe steht. Joule führte ferner noch eine dritte Bestimmung aus, indem er für das Schaufelrad einen Eisenring setzte, der sich auf einer eisernen Scheibe in einem Gefässe mit Wasser rieb, und diese Versuche führten ihn auf die Zahl 426.

Sie werden ohne Zweifel erstaunt sein über die Uebereinstimmung dieser drei Zahlen. Wenn ich hinzufüge, dass jede das Mittel einer grossen Zahl unter sich wenig von einander differirender Bestimmungen ist, so werden Sie zugeben, dass man in dieser noch heute classischen Arbeit Joule's den experimentellen Beweis der Genauigkeit unseres neuen Principes erkennen kann. Sie werden zugestehen, dass das arithmetische Mittel der drei Bestimmungen, d. h. die Zahl 425, mit ziemlicher Zuverlässigkeit die Arbeitsmenge darstellt, welche, wenn sie zerstört wird, eine Wärmemenge liefert, welche gleich derjenigen ist, welche die Physiker eine Wärmeeinheit nennen. Halten wir einen Augenblick inne, um die Bedeutung dieser Zahl zu betrachten. Sie drückt aus, dass man vom mechanischen Standpunkte aus zwei äquivalente Wirkungen hervorbringt, wenn man eine Wärmemenge erzeugt, die nöthig ist, um ein Kilogramm Wasser von Null auf einen Grad zu erwärmen, oder wenn man ein Gewicht von 425 Kilogrammen einen Meter hoch erhebt. In anderen Worten, in jeder Anwendung der Arbeitsgleichung, in der man der lebendigen Kraft der Wärme und gleichzeitig der äusserlich merklichen lebendigen Kraft Rechnung zu tragen hat, muss man für jede entbundene Wärmeeinheit 425 Einheiten der Summe der negativen Arbeit oder dem Wachsthum der Summe der lebendigen Kräfte hinzufügen. Diese Beziehung ist übrigens nicht an den speciellen Fall gebunden, in welchem die Wärme durch Reibung entbunden wird. Es folgt aus den Principien, deren Allgemeingültigkeit ich Ihnen auseinandergesetzt habe, dass die Zahl 425 in jedem Falle als das mechanische Aequivalent der Wärme angesehen werden kann. Mit diesem Ausdruck wird diese Zahl 425 immer bezeichnet.

Wenn es auf unserem jetzigen Standpunkte verfrüht erscheinen mag, von diesem Ausdrucke in einem absoluten Sinne Gebrauch zu machen, so werden künftig alle Einwürfe beseitigt und das Princip der Aequivalenz der mechanischen Arbeit und der Wärme wird ausser allen Zweifel gesetzt werden; denn wenn man alle unvermeidlichen Fehler berücksichtigt und in Rechnung zieht, die auch den sorgfältigen Versuchen anhängen, so ergeben alle Versuche, die zur Bestätigung dieses Principes angestellt worden sind, bei den verschiedenartigsten Erscheinungen denselben mechanischen Werth für die Wärmeeinheit.

V.

Wir könnten eine erste Bestätigung der Versuche Joule's in den Untersuchungen Favre's über die Reibung von Stahl auf Stahl finden, aber ich will für einen Augenblick Bestätigungen dieser Art bei Seite lassen, um Ihnen zu zeigen, dass zwischen der gewöhnlichen Theorie der Maschinen und den allgemeinen mechanischen Gesetzen noch ein anderer Widerspruch zu bestehen scheint, der in gewissem Sinne dem vorigen gegenübersteht, und der nur verschwindet, wenn man die Principien annimmt, die ich Ihnen soeben auseinander zu setzen suchte. Ich werde leicht zeigen können, dass, wenn man von den vorher entwickelten Ideen abgeht, jede Maschine, welche durch Wärme bewegt wird, als ein Perpetuum mobile angesehen werden kann, welches ohne Aufhören in den umgebenden Körpern lebendige Kraft erschafft, ohne dass sich in seinem Innern eine Aenderung vollzieht, ohne dass es in Wirklichkeit eine positive Arbeit motorischer Kräfte giebt, die den entwickelten lebendigen Kräften äquivalent wäre.

Ich werde als Beispiel die wichtigste und bekannteste Maschine unserer Industrie wählen, die Dampfmaschine. Betrachten Sie mit mir eine Maschine, die im Zustand ihrer normalen Thätigkeit angekommen ist, und um Ihre Gedanken an ein bestimmtes Beispiel zu fesseln, denken Sie an eine Maschine mit Condensator. Was findet hier während eines Hin- und Herganges des Kolbens statt? Eine gewisse Menge Wasser von niedriger Temperatur wird durch die Speisepumpe in den Kessel gebracht, hier wird dasselbe erhitzt und in gesättigten Dampf von einer Temperatur über 100⁰ verwandelt; dieses Wasser begiebt sich in seinem neuen Zustande in den Cylinder, hebt den Kolben, dehnt sich aus und kehrt endlich in den Condensator zurück, um hier seinen ursprünglichen Zustand, nämlich den von Wasser von niedriger Temperatur, wieder anzunehmen. Es befindet sich mithin am Ende dieser Reihe von Verwandlungen in der Maschine alles in demselben Zustande wie zu Anfang. Es haben nicht nur alle Theile des Mechanismus dieselben relativen Stellungen, sondern auch das treibende Agens ist genau in seinen Anfangszustand zurückgekommen. Die Wassermenge, welche in den Condensator eingespritzt werden musste, um die Rückkehr des Dampfes in den flüssigen Zustand herbeizuführen, darf keine Täuschung veranlassen; es ist dies lediglich ein Abkühlungsmittel, welches durch andere ersetzt werden kann, ohne dass der Gang der Maschine geändert würde. Man könnte z. B. den Condensator auf eine Kühlschlange zurückführen, die fortwährend durch einen Strom kalten Wassers von aussen abgekühlt würde, und welche nur die Menge Wasser enthielte, die von einem Kolbenzuge der Maschine verbraucht würde. In diesem Falle wäre es unmittelbar ersichtlich, dass am Anfang und am Ende einer derjenigen

Perioden, in welche die Thätigkeit der Maschine zerfällt, sowohl der Zustand des flüssigen Motors als der des Mechanismus genau derselbe wäre, und Sie würden unmittelbar daraus schliessen, dass die Summe der Arbeiten der Kräfte, die in der Zwischenzeit im Inneren der Maschine gewirkt haben, Null sein müsse. Diese Trennung der bewegenden und abkühlenden Flüssigkeit ist bei denjenigen Maschinen, die mit Aether oder Chloroformdampf getrieben werden, thatsächlich durchgeführt, sie würde dem Principe nach bei Wasserdampfmaschinen ebenfalls zulässig sein. Die motorische Arbeit des Dampfes, wie man dieselbe gewöhnlich berechnet, ist, ähnlich wie die Reibungsarbeit, nur ein empirischer und vorläufiger Ausdruck für eine nur unvollkommen bekannte Thatsache. In Wirklichkeit ist die Arbeit der Elementarkräfte, d. h. die Arbeit der gegenseitigen Wirkungen, welche die Moleküle der Flüssigkeit, des Dampfes und der festen Theile der Maschine auf einander ausüben, gleich Null. Während dessen giebt die Maschine fortwährend lebendige Kraft an äussere Körper ab, hebt Gewichte, formt Metalle, kurz sie arbeitet. Das Perpetuum mobile scheint verwirklicht. Der äusseren Arbeit der Maschine scheint im Inneren derselben weder eine äquivalente Arbeit, noch ein Verschwinden lebendiger Kräfte zu entsprechen.

So verhält es sich wenigstens so lange, als wir in der Dampfmaschine nichts als die rein mechanischen Vorgänge betrachten, so lange als wir nicht nach anderen lebendigen Kräften suchen, als nach denjenigen, welche die sichtbaren Theile der Maschine besitzen. Die Schwierigkeit verschwindet jedoch, sobald als wir auf die lebendigen Kräfte der Wärme achten. Durch die Thätigkeit der Maschine entnimmt der Dampf durch seine Bildung bei jedem Kolbenzuge dem Dampfkessel Wärme, er überträgt dagegen Wärme in den Condensator, in welchem er flüssig wird. Sind diese beiden Wärmemengen einander gleich, so bleibt der Gegensatz, den wir verschwinden lassen möchten, in voller Kraft bestehen; sind dieselben dagegen ungleich, ist die Wärmemenge, die der Condensator empfängt, kleiner als die Wärmemenge, welche der Kessel abgiebt, so ist die Schwierigkeit gelöst. Das Verschwinden einer bestimmten Wärmemenge bei den auf einander folgenden Veränderungen entspricht in der That nach den neuen Grundsätzen dem Vernichtetwerden einer bestimmten Menge lebendiger Kraft.

In derselben Zeit, in welcher ausserhalb der Maschine eine Arbeit von derselben geleistet wird, oder eine Entwickelung lebendiger Kräfte stattfindet, verschwindet im Inneren eine äquivalente Menge lebendiger Kraft, und den allgemeinen Gesetzen der Mechanik wird Genüge geleistet.

Um diese Auseinandersetzung zu rechtfertigen, bedarf es experimenteller Beweise. Man muss dazu sowohl einestheils die Arbeit der Maschine messen, als anderentheils den Wärmeverlust, deren Sitz sie ist, und wenn unsere Betrachtungen richtig sind, so muss zwischen diesen beiden Grössen ein bestimmtes Verhältniss bestehen.

Die Nothwendigkeit des Bestehens eines solchen constanten Ver-

hältnisses wird Ihnen einleuchtend sein, ohne dass ich die Details der Betrachtungen wiederhole, durch welche ich bei Erörterung der Reibung eine analoge Schlussfolgerung hergestellt habe.

Für jede Wärmeeinheit, welche in der Maschine verschwindet, müssten ausserhalb derselben 425 mechanische Arbeitseinheiten geliefert werden, oder es muss sich eine gleiche Menge lebendiger Kraft entwickeln.

Der Versuch ist schwierig, und in ganz anderer Weise schwierig, als es die Versuche Joule's über die Reibung waren. Er ist indessen unter gleich guten Umständen geliefert worden, und ohne auf alle Einzelheiten dieses Gegenstandes einzugehen, will ich anschaulich zu machen suchen, aus welchen Operationen er zusammengesetzt werden musste. In einer Maschine, welche in dem Stadium ihrer gleichförmigen und normalen Thätigkeit angekommen war, wurde die Dampfmenge gemessen, die durch eine bestimmte Anzahl Kolbenstösse consumirt wurde; der physikalische Zustand, in welchem dieser Dampf aus dem Kessel in den Cylinder gelangte, wurde genau bestimmt, indem man Temperatur und Druck des Dampfes genau maass; auch suchte man solche Verhältnisse herzustellen, dass er in dem Cylinder anlangte, ohne mit einer erheblichen Menge mechanisch mit fortgerissener Flüssigkeitströpfchen beladen und ohne über seinen Sättigungsgrad erhitzt zu sein. Diese gegebenen Grössen gestatten in Verbindung mit der Kenntniss der gesammten Verdampfungswärme, die aus den Untersuchungen Regnault's bekannt sind, mit Sicherheit die Wärmemenge zu berechnen, welche in einer bestimmten Zeit verbraucht wird, um das aus dem Condensator geschöpfte Wasser in Dampf zu verwandeln [1]).

Anderentheils kann man ohne grosse Schwierigkeit die Wärmemenge bestimmen, welche in derselben Zeit in den Condensator übergeführt wird. Es genügt hier die Menge kalten Wassers zu bestimmen, die man zuführen muss, um in diesem Theile der Maschine die Temperatur trotz des unaufhörlichen Eintrittes von Dampf constant zu erhalten. Es muss also ferner die Temperatur des Condensators und diejenige des Reservoirs beobachtet werden, aus dem das Abkühlungswasser geschöpft wird [2]).

---

[1]) Es sei T die Verdampfungswärme. Wenn das Wasser, welches verdampft werden soll, mit der Temperatur Null in den Kessel eingeführt würde, so erfordert die Bildung jeder Gewichtseinheit Dampf nach Regnault's Bestimmungen den Aufwand von

$$606{,}5 + 0{,}305\ T$$

Wärmeeinheiten. Das Wasser wird aus einem Condensator bei der Temperatur t genommen, es wird daher der Aufwand um die Wärmemenge vermindert, welche nothwendig ist, um die Gewichtseinheit Wasser von 0^0 auf t^0 zu erwärmen; das sind t Wärmeeinheiten, wenn man die specifische Wärme des Wassers als constant und gleich 1 annimmt. Diese Annahme ist zwischen den Temperaturgrenzen, welche der Condensator nie überschreitet, ziemlich streng richtig. V.

[2]) Wir bezeichnen mit t die Temperatur des Condensators, mit Θ die Temperatur und mit p das Gewicht des in einer gegebenen Zeit eingespritzten Wassers. Die durch die Condensation des Dampfes frei werdende und die vom eingespritzten Wasser aufgenommene Wärmemenge müssen einander gleich sein, mithin ist diese Wärmemenge gleich derjenigen, welche nöthig ist, um p Gewichtseinheiten Wasser von Θ^0 auf t^0 zu erhitzen, sie ist also gleich: $p\ (t - \Theta)$. V.

Der calorimetrische Theil der Versuche wurde damit geschlossen, dass man beiden Messungsreihen die Wärmeverluste zufügte, die vom Zusammenwirken von Strahlung, Berührung mit der Luft und von der Leitung herrührten. Der mechanische Theil war der schwierigste. Um die geleistete Totalarbeit der Maschine zu messen, musste man sich hüten die Maschine mit einem Prony'schen [1]) Zaum zu bremsen und die gewöhnlichen Bestimmungen vorzunehmen, zu denen dieser Apparat dient. Man würde sonst nur die nützliche Arbeit bestimmt haben, welche die Maschine zu produciren im Stande ist, und man hätte die von den Widerständen absorbirte Arbeit hinzufügen müssen, deren genaue Bestimmung fast unmöglich ist. Es musste ein ganz anderer Weg eingeschlagen werden. Es ist versucht worden den Druck des Dampfes auf die Kolbenbasis in jedem Augenblick des Kolbenhubes zu bestimmen und mit Hülfe der gebräuchlichen Approximationsrechnungen die totale Arbeit zu berechnen, die in der Maschine disponibel sein würde, wenn die passiven Widerstände unterdrückt werden könnten [2]).

Die Nothwendigkeit successive Werthe eines Druckes zu bestimmen, der sich ungemein rasch ändert, gestattet nicht die gewöhnlichen manometrischen Apparate zu benutzen, mit denen sich die elastische Kraft eines Dampfes mit fast absoluter Genauigkeit messen lässt. Man bedient sich dazu eines Watt'schen Indicators, der vorher nach einem Quecksilbermanometer graduirt worden war. Trotz der Ungenauigkeiten, an denen dieses kleine Instrument leidet, das von seinem Erfinder für praktische Bedürfnisse und nicht für Zwecke der reinen Wissenschaft construirt worden ist, so haben die erhaltenen Zahlen auf die unzweideutigste Weise auf die Frage geantwortet, die man sich gestellt hatte [3]).

Die Ausführung der grossen und mühsamen Arbeit, deren Gang ich Ihnen auseinandergesetzt habe, verdankt man dem Civilingenieur Hirn in Colmar, welcher sich der Hülfsmittel einer grossen Spinnerei

---

[1]) Man sehe über den Prony'schen Zaum: Prony, Ann. de phys. et de chim. Bd. 19 (1821), S. 165, und Ann. des mines Bd. 8 (1823), S. 189, oder Moritz Rühlmann, Allgem. Maschinenlehre Bd. 1, S. 185. R.

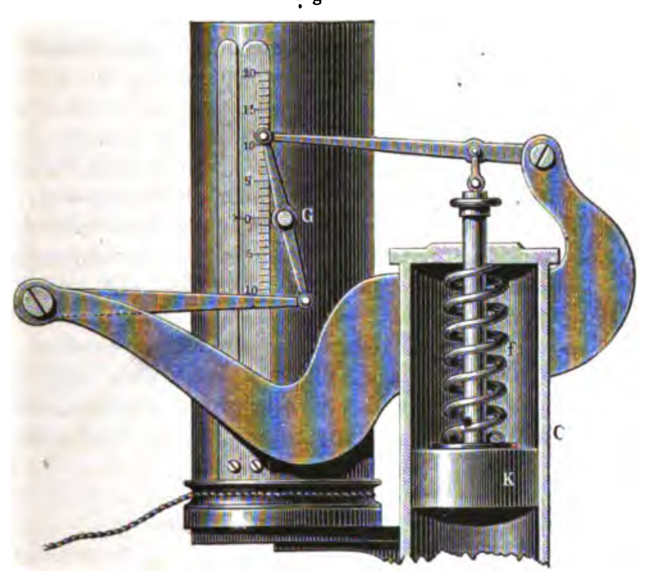
[2]) Der Idee nach substituirt man in jedem Augenblicke für den thatsächlichen Druck des Dampfes auf den Kolben mittelst einer Rolle die bewegende Wirkung eines ohne Reibung niedersinkenden Gewichtes, so dass Bewegung und Kraft der Maschine nicht geändert werden. Die Arbeit, welche von dem Fall des Gewichtes herrührt, ist diejenige, die man motorische Arbeit der Maschine nennt, sie ist genau der Werth, den man aus den im Texte angegebenen Messungen herleiten kann. In Wirklichkeit findet eine vollständige Compensation zwischen der positiven und negativen Arbeit der Kräfte in der Maschine statt; das Aufsteigen des Kolbens ist eine sich gleichbleibende Wirkung, und der unbekannte Mechanismus, in Folge dessen dieses Aufsteigen statt hat, entspricht seiner Wirkung nach der Thätigkeit einer Kraft von angebbarer Grösse. Man kann daher ohne Widerspruch fortfahren von der Arbeit des Dampfes in einer Maschine zu sprechen. Man wird ferner weiterhin sehen, dass der Dampf höchst wahrscheinlich durch die Mittheilung eines Theiles der lebendigen Kraft seiner Moleküle den Kolben hebt. Man sehe die Anmerkung [11]) am Ende dieser Vorlesungen. V.

[3]) Bekanntlich besteht der Watt'sche Indicator (siehe Fig. 1) aus einem kleinen metallischen Cylinder C, in dessen Innerem sich ein kleiner Kolben K bewegt, der am Ende einer Feder F befestigt ist. Der Raum unter dem Kolben wird mit dem Inneren

zur Lösung einer abstract wissenschaftlichen Frage zu bedienen wusste. Nicht mit einer Miniaturmaschine einer wissenschaftlichen Sammlung oder in dem Raume eines Laboratoriums, sondern an Maschinen von 100 und 200 Pferdekräften und in den Arbeitssälen der Industrie sind alle Messungen angestellt worden. Diese Umstände sind nach zwei Seiten hin besonders günstig, denn einestheils beseitigen sie von vornherein alle Ausstellungen, welche die Praktiker gegen das zu erheben lieben, was sie Cabinetsversuche nennen, anderentheils, und dieser Vorzug ist noch



Fig. 1.



wesentlicher, ist zufolge der grossen Dimensionen der Apparate und der langen Dauer der Experimente der Einfluss jener tausend zufälligen Störungen, welche stets bei neuen Versuchen auftreten, dadurch abgeschwächt worden, dass sich dieselben sehr oft wiederholten und sich dadurch, dass sie mit gleicher Wahrscheinlichkeit bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne auf die Resultate einwirken, compensirt haben.

Richtig interpretirt liefern die Versuche Hirn's die Resultate, welche Sie ohne Zweifel erwarten. Sie zeigen, dass der Dampf wirklich weniger

---

des Cylinders einer Dampfmaschine in Verbindung gesetzt. Je nachdem der Druck höher oder niedriger als der Atmosphärendruck ist, hebt sich der Kolben oder fällt. Ein Stift G, der an der Kolbenbewegung Theil nimmt, zieht auf einem Papierstreif, der von einem Uhrwerk vorübergeführt wird, eine stetige Curve. Wäre der Kolben des Indicators ohne Reibung beweglich, so würde die Fläche der so gezogenen Curve, von der geraden Linie aus gezählt, die der Stift zeichnet, wenn der Druck im Inneren gleich einer Atmosphäre ist, proportional dem Ueberschusse der elastischen Kraft des Dampfes über den Atmosphärendruck sein, und die totale disponible Arbeit würde durch eine einfache Quadratur gegeben sein. Man sieht aber leicht ein, dass es unmöglich ist, den Einfluss der Reibung durch eine beliebige empirische Graduirung zu corrigiren.

Wärme in den Condensator überträgt, als er dem Kessel entnimmt, und dass die im Inneren der Maschine consumirte Wärmemenge proportional der wirklichen Arbeit des Dampfes ist. Das Verhältniss dieser beiden Quantitäten liefert eine neue Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme, die sich den vorhergenannten Bestimmungen Joule's und Favre's nähert. Wenn auch thatsächlich die einzelnen Resultate, die man aus den Hirn'schen Versuchen ziehen kann, in ziemlich weiten Grenzen schwanken, so ist ihr Mittelwerth, die Zahl 413 genau gleich der Zahl, die Favre bei seinen Versuchen über die Reibung des Stahles gefunden hat, und wenig verschieden von denen, die Joule gegeben hat. Ich muss eingestehen, dass Hirn ganz andere Schlüsse aus seinen Versuchen gezogen hat, aber ich glaube, Sie werden kaum geneigt sein, seine Theorie correct zu finden. Er vergleicht nämlich den Wärmeverbrauch seiner Maschine nicht mit der ganzen Arbeit des Dampfes, sondern mit dem Bruchtheile der Arbeit, welche der Expansion desselben entspricht. Sie werden mir jedenfalls beistimmen, dass das Zulassen einer solchen Unterscheidung der beiden Theile der Arbeit der Maschine gleichbedeutend mit der Annahme ist, dass in der der Expansion vorausgehenden Periode, in welcher die Maschine mit vollem Dampfe arbeitet, ihre Arbeit aus Nichts geschaffen sei, und die gerechte Hochschätzung, die ich Ihnen für die Verdienste des geschickten und gewissenhaften Experimentators einzuflössen wünschte, wird Sie nicht hindern die Irrthümer seiner Schlussfolgerungen anzuerkennen. (Man sehe die Anmerkungen 2) und 3) am Schlusse dieser Vorlesungen.) [1]).

VI.

Ich hoffe, Sie werden nun mit Vertrauen den Verallgemeinerungen folgen, die ich Ihnen jetzt vorlegen will. Wir sind jetzt thatsächlich auf zwei entgegengesetzten Wegen zu denselben Resultaten gekommen. Das Studium zweier Erscheinungen von so sehr verschiedener Art hat uns gezeigt, dass, sobald alle Wärme in mechanische Arbeit verwandelt wird, in beiden Fällen ein und dasselbe numerische Verhältniss die eine Umwandlung mit der anderen verbindet. Ich könnte, ohne gegen die Regeln der experimentellen Methode zu sündigen, von Ihnen verlangen, hierin eine ganz allgemeine Beziehung anzuerkennen, indem ich Ihnen ins Gedächtniss zurückrufe, dass die grössten wissenschaftlichen Entdeckungen meistentheils nicht das Resultat einer grösseren Anzahl von Versuchen oder besser übereinstimmender Beweisführungen gewesen sind. Aber ich möchte auch jeden Schein eines Zweifels entfernen, und Ihnen zeigen, dass es unmöglich ist, dass zwei verschiedene Versuchsreihen für

[1]) Man beachte aber auch das Postscriptum Verdet's, in welchem darauf aufmerksam gemacht wird, dass Hirn in späteren Arbeiten seinen Irrthum anerkannt und seine Versuche richtig interpretirt hat. R.

den Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes thatsächlich verschiedene Werthe geben können, d. h. zwei Werthe, deren Differenz, wenn eine solche stattfindet, nicht vollkommen den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden könnte.

Bezeichnen wir nämlich mit J den Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme[1]), wie dasselbe aus den Erscheinungen hergeleitet ist, welche bei Dampfmaschinen stattfinden, und setzen wir für einen Augenblick voraus, dass dieser Werth nicht mit demjenigen übereinstimme, der aus einer anderen Art von Erscheinungen abgeleitet ist. Setzen wir z. B. voraus, dass man im Stande wäre durch Aufwand der Arbeitsmenge L eine grössere Wärmemenge als

$$\frac{L}{J}$$

hervorzubringen. Bezeichnen wir diese Wärmemenge durch

$$\frac{L}{J}(1+h)$$

und nehmen wir an, dass dieselbe in einer Dampfmaschine zum Verbrauch käme. Dann würde man mit dieser eine Arbeitsmenge gleich

$$L(1+h)$$

erhalten, oder, was auf dasselbe herauskommt, man würde im Schwungrade dieser Maschine eine lebendige Kraft gleich

$$L(1+h)$$

anhäufen.

Diese lebendige Kraft seiner Drehung könnte angewendet werden, um bei ihrem Verschwinden wiederum die erste Erscheinung hervorzubringen, dieselbe könnte folglich dazu dienen, eine Wärmemenge gleich

$$\frac{L(1+h)}{J}(1+h) = \frac{L}{J}(1+h)^2$$

zu entwickeln.

Der Verbrauch dieser zweiten Wärmemenge in der Dampfmaschine würde dem Schwungrade derselben eine lebendige Kraft gleich

$$L(1+h)^2,$$

mithin eine Geschwindigkeit ertheilen, welche grösser als diejenige ist, die es am Ende der ersten Operation besass.

Die Dampfmaschine aber und die anderen Apparate irgend welcher Art, durch welche die Arbeit in Wärme umgesetzt wird, können jetzt betrachtet werden, als ob sie ein einziges System bildeten, welches lediglich den Wirkungen der Körper ausgesetzt ist, aus welchen es besteht. Es würde sich also aus unserer Voraussetzung ergeben, dass in zwei

---

[1]) Zu Ehren Joule's wollen wir das mechanische Aequivalent der Wärme mit J bezeichnen, da wir diesem Gelehrten den ersten genauen Werth dieser Zahl verdanken. R.

verschiedenen Zeitpunkten, in welchen alle gegenseitigen Lagen der Körper identisch sind, die lebendigen Kräfte successive die Werthe

$$L\,(1 + h) \text{ und } L\,(1 + h)^2$$

hätten. Das Perpetuum mobile wäre also hergestellt. Die Voraussetzung ist demnach unmöglich.

Betrachten wir nun umgekehrt eine Erscheinung, bei der sich Wärme in Arbeit umsetzt und setzen voraus, dass es möglich sei, durch den Verbrauch einer Wärmemenge Q eine grössere Arbeitsleistung hervorzubringen, als das Product QJ. Als Folge dieser neuen Voraussetzung wird sich ein dem vorigen ähnlicher Widerspruch ergeben. Es muss für diese Auseinandersetzungen bemerkt werden, dass die Dampfmaschine ein umkehrbarer Apparat ist; für gewöhnlich dient sie um Arbeit zu erzeugen und Wärme zu verbrauchen, sie kann aber auch unter der Einwirkung einer bewegenden äusseren Kraft in einer ihrer gewöhnlichen Thätigkeit entgegengesetzten Richtung laufen, und dazu verwendet werden, durch Arbeit, die sie verbraucht, Wärme zu erzeugen. Die durch die Wirkung einer äusseren Kraft hervorgebrachten Bewegungen des Kolbens veranlassen allmählich eine Verdampfung des Wassers im Condensator und werden eine Compression des so hervorgebrachten Dampfes im Cylinder, ferner eine Umwandlung in gesättigten Dampf von der Temperatur des Kessels hervorbringen und schliesslich den Dampf in den flüssigen Zustand überführen.

Der Dampf bringt alsdann wirklich dem Kessel mehr Wärme zu, als er dem Condensator entnimmt, es findet jedesmal ein Aufwand von Arbeit und eine Erzeugung von Wärme statt. Um ein Perpetuum mobile zu erhalten, wäre nun nichts mehr nöthig, als eine Dampfmaschine, deren Gang umgekehrt wäre, mit einem Apparat zu einem Ganzen zu verbinden, welcher der Voraussetzung nach bei Verbrauch einer Wärmemenge Q eine grössere Arbeitsmenge hervorbrächte, als QJ. Ich brauche endlich wohl kaum zuzufügen, dass man auf ganz ähnliche Weise beweisen könnte, dass kein Vorgang für das mechanische Aequivalent der Wärme eine kleinere Zahl liefern kann, als eben die Zahl J. Es ist also ein ganz allgemeines Naturgesetz, auf das uns unsere Schlussfolgerungen geführt haben. Versuchen wir dasselbe in einer Reihe von Sätzen zu formuliren, die seinen Inhalt genau ausdrücken und seine Anwendbarkeit schon im Voraus erkennen lassen.

1) Was wir „Wärmeentwickeln“ nennen, das heisst den ponderablen oder den imponderablen Molekülen eines oder mehrerer Körper eine gewisse Menge lebendiger Kraft mittheilen; wenn die Körper dabei ihr Volumen ändern, wird ausserdem eine Arbeit geleistet, welche einer bestimmten Menge lebendiger Kraft äquivalent ist.

2) Bei jeder Anwendung der Arbeitsgleichung ist es nöthig, sowohl den sichtbaren lebendigen Kräften, als auch der entbundenen oder absorbirten Wärme durch das mechanische Aequivalent derselben Rechnung zu tragen.

3) In allen Fällen, in denen keine Aequivalenz zwischen der Summe der Arbeiten der Kräfte und der Aenderung der lebendigen Kräfte stattfindet, oder wenn diese Aequivalenz scheinbar nur durch Einführung einer empirischen Gleichung hergestellt wird, wie z. B. durch Einführung einer Arbeit der Reibung, oder durch Voraussetzung eines Verlustes lebendiger Kräfte bei dem Stoss von Körpern, geht neben den mechanischen Erscheinungen eine Wärmeerscheinung her, durch welche die Aequivalenz wieder hergestellt wird.

4) Wenn die Summe der Arbeiten der Kräfte die Zunahme der Summe der lebendigen Kräfte übersteigt, besteht die Wärmeerscheinung in einer Entwickelung von Wärme, und es werden genau so viele Wärmeeinheiten entwickelt, als es 425 Einheiten im Ueberschusse der Arbeit über das Anwachsen der Summe der lebendigen Kräfte giebt.

5) Ist endlich die Summe der Arbeiten der Kräfte geringer als die Zunahme der Summe lebendiger Kräfte, so ist die Wärmeerscheinung eine Wärmeabsorption, und es verschwinden so viele Wärmeeinheiten, als es 425 Einheiten im Ueberschusse des Anwachsens der lebendigen Kräfte über die Summe der Arbeit der Kräfte giebt [1]).

Ist es nöthig, Ihnen die Wichtigkeit dieser Gesetze zu entwickeln? Wer erkennt nicht, dass dieselben nicht weniger als eine vollständige Wiederdurchsicht der Wissenschaft fordern? Wer begreift nicht, dass jeder Versuch, der sich schliesslich auf Bewegungen bezieht, unter die Macht dieser mechanischen Gesetze fällt, und eine Anwendung der Gleichung der lebendigen Kräfte mit sich führt? Wer sollte nicht einsehen, dass jede Anwendung, in welcher man nicht auf die neuen Principien Rücksicht genommen hat, zurückzuweisen ist, sobald als man weiss oder auch nur vermuthet, dass Wärmeerscheinungen mit den mechanischen Erscheinungen verbunden sind. Ich wage zu behaupten, dass es nicht eine Wissenschaft giebt, die sich der Nothwendigkeit dieser neuen Prüfung entziehen kann, die Physiologie und Astronomie haben hier ebenso gut das gleiche Bedürfniss, wie die Physik und Chemie. Sie werden den Beweis hierfür in der folgenden Auseinandersetzung finden.

Diese Revision der wissenschaftlichen Resultate ist übrigens nicht bloss eine mühevolle Correctionsarbeit, die uns höchstens die Hoffnung lässt, in den Erscheinungen die Wirkung irgend welcher Störungsursachen zu entdecken, deren Einfluss mehr oder weniger schwer zu berechnen ist, oder die eine Vervollkommnung der numerischen Bestimmungen irgend welcher Coefficienten liefern wird; sie ist eine der fruchtreichsten Studien, welche wahre Wissenschaft vornehmen kann, und sehr geeignet, Beziehungen zwischen scheinbar äusserst verschiedenen Erscheinungen herzustellen. Das einzige Beispiel der Reibung lässt uns schon erkennen, was die neue Theorie uns über Gegenstände zu liefern im Stande ist, die man schon sehr gut zu kennen glaubte.

---

[1]) Man sehe Anmerkung 4) am Schlusse dieser Vorlesungen.

VII.

Wir wollen nun dazu übergehen, den Werth dieser Betrachtungen, so weit als dies innerhalb der engen Grenzen möglich ist, die wir uns stellen müssen, zu erproben. Von den ersten Schritten an werden wir sehen, dass uns dieselben nicht lediglich zu oberflächlichen Annäherungen, sondern zu bestimmten Gleichungen führen, deren numerischer Vergleich mit dem Experimente möglich ist. Der fortwährende Erfolg dieser Vergleichungen wird eine Bestätigung a posteriori für die absolute Allgemeinheit bilden, die wir dem neuen Principe zugeschrieben haben. Beschäftigen wir uns an erster Stelle, wie dies sehr natürlich ist, mit den Aenderungen, welche die Wirkung der Wärme im Volumen und Zustande der Körper hervorbringt.

Ich brauche Ihnen nicht ins Gedächtniss zurückzurufen, dass jeder Körper, dessen Temperatur sich ändert, sein Volumen ändert, und dass, wenn die Temperatur bei diesen Aenderungen gewisse für jeden Körper charakteristische Werthe erreicht, jene plötzlichen Umänderungen erfolgen, in welchen die Körper aus dem festen Zustand in den flüssigen und aus dem flüssigen in den gasförmigen übergehen und umgekehrt. Kein Theil der Wissenschaft ist in unserer Zeit häufiger behandelt worden, und dennoch scheint kaum einer weniger fortgeschritten zu sein. Die Capitel, welche selbst in den neuesten Lehrbüchern der Physik hierüber handeln, enthalten nicht mehr als die Auseinandersetzung sehr genauer experimenteller Methoden, um zuverlässige Werthe des Ausdehnungscoefficienten, der specifischen Wärme und latenten Wärme zu erzielen, und als Tabellen, in denen diese numerischen Werthe in bestimmter Reihenfolge in Gruppen geordnet sind; diese Erscheinungen werden aber immer dargestellt, als ob die eine von der anderen ganz unabhängig wäre.

Gewiss ist dieser Mangel von Beziehungen zwischen den verschiedenen Eigenschaften desselben Körpers oder den ähnlichen Eigenschaften verschiedener Körper höchst unbefriedigend. So lange als kein Band zwischen den einzelnen Thatsachen besteht, bilden die besten Beobachtungen noch ebensowenig eine Wissenschaft, als die best bearbeiteten Steine, nach ihrer Grösse und nach der Aehnlichkeit ihrer Gestalt geordnet, ein Gebäude bilden.

Es ist jedenfalls der Beachtung werth, dass wirkliche Fortschritte der Wissenschaft in einer gewissen Epoche diese Situation eher verschlimmert als verbessert haben. Allmählich hat sich nahezu in der Physik das ereignet, was in der Astronomie eingetreten wäre, wenn die Vervollkommnung der Beobachtungsmethoden rascher vorwärts geschritten wäre, als die Vervollkommnung der Theorie; wenn z. B. die Entdeckung der Achromasie oder die modernen Fortschritte in der Herstellung von Theilkreisen unmittelbar der Veröffentlichung der Keppler'schen Re-

geln gefolgt wären, statt, wie dies der Fall war, erst lange nach der Entdeckung der allgemeinen Gesetze der Gravitation aufzutreten. Vor ungefähr dreissig Jahren besass die Wissenschaft, oder sie glaubte vielmehr den Keppler'schen Regeln analoge Regeln in dem Mariotte'schen Gesetze, dem Gesetze der Ausdehnung der Gase[1]) und den Gesetzen von Dulong, Petit und Neumann über die specifischen Wärmen zu besitzen. Die bewunderungswürdige Vervollkommnung experimenteller Methoden, die seit jener Zeit eingetreten ist, und für die ich Sie bloss an die Namen Rudberg, Magnus und Regnault zu erinnern brauche, hatte zur unmittelbaren Folge, dass die Abweichungen von diesen Gesetzen bemerklich wurden, und keine theoretische Auffassung gestattete, auch nur die Möglichkeit vorauszusehen, wie es gelingen würde, diese Gesetze und ihre Abweichungen auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Die Wichtigkeit dieser Gesetze selbst schien alsbald auf die von empirischen Formeln herabzusinken, die mehr oder weniger genügend sind, in angenäherter Weise den allgemeinen Gang der Erscheinungen darzustellen. So schien sich nach und nach die Wissenschaft selbst zu zerstören. Die mechanische Wärmetheorie hat hier nun Alles verändert; sie hat nicht nur die Erscheinungen von Neuem neben einander gestellt, sondern sie hat die Auffassungsweise derselben von Grund aus geändert; in vielen Fällen hat sie sogar das Geheimniss der Störungen aufgedeckt. — Setzen wir voraus, es werde einem Körper eine bestimmte Wärmemenge mitgetheilt, so ändert sich sein Volumen, und die Gesammtheit seiner Eigenschaften erleidet eine Aenderung, die wir dadurch ausdrücken, dass wir sagen, seine Temperatur sei eine höhere geworden. Wenn man aber im Verhältniss, als sich ein Körper erwärmt, entsprechend den äusseren Druck auf seine Oberfläche ändert, so kann man seine Ausdehnung vollständig verhindern, und man findet, dass im zweiten Falle die Wärmemenge, welche nöthig ist, um seine Temperatur zu erhöhen, geringer ist, als im ersten Falle. Ist die Temperaturerhöhung in beiden Fällen gleich einer willkürlich gewählten Einheit irgend einer Thermometerscala, so sind die beiden Wärmemengen, um die es sich handelt, die eine die specifische Wärme bei constantem Drucke, die andere die specifische Wärme bei constantem Volumen. Ihr Unterschied ist die latente Wärme der Ausdehnung. Der Ausdruck „latente Wärme" will hier einfach sagen, dass die Wärmemenge, welche so bezeichnet wird, den Körpern mitgetheilt worden ist, ohne dass dieselbe einen thermometrischen Effect hervorbringt.

Was aber drückt bei mechanischer Auffassung diese Beschreibung der Erscheinung aus? Einen Körper erhitzen, Wärme einer Wärmequelle entziehen, um sie in eine andere übergehen zu lassen, heisst die lebendige Kraft der Wärmequelle um eine bestimmte Menge verkleinern und in dem Körper mechanische Vorgänge veranlassen, die dieser Verminderung äquivalent sind. Wird das Volumen unveränderlich erhalten, so

---

[1]) Man sehe Anmerkung 5) am Schlusse dieser Vorlesungen.

beschränken sich diese Erscheinungen auf ein Anwachsen der Summe der lebendigen Kräfte und vielleicht auf eine Aenderung der gegenseitigen Lagen der Moleküle, welche von einer gewissen Arbeit ihrer gegenseitigen Wirkungen begleitet ist [1]. Bleibt der Druck constant, so wächst das Volumen, es entsteht eine neue Arbeit, in der man zwei verschiedene Theile unterscheiden muss. Zunächst nehmen die Abstände der Moleküle zu, während ihrer gegenseitigen Wirkungen streben sie in den alten Lagen festzuhalten, es findet also eine Arbeit der gegenseitigen Wirkungen statt, die man „innere Arbeit" nennen kann und die man als eine negative betrachten kann, da die Molekularkräfte den hervorgebrachten Verschiebungen zu widerstreben suchen. Zweitens vollzieht sich die Ausdehnung des Körpers trotz des Druckes, der auf seiner Oberfläche lastet; die Angriffspunkte des Druckes verschieben sich also entgegengesetzt der Richtung, in welcher diese Kräfte wirken. Dies entspricht einer zweiten Arbeit, welche, wie die vorhergehende, negativ ist, und „äussere Arbeit" genannt werden kann. Der Ueberschuss der specifischen Wärme bei constantem Druck über die specifische Wärme bei constantem Volumen, die latente Wärme der Ausdehnung ist mithin eine bestimmte Menge lebendiger Kräfte, welche in derselben Zeit in der Wärmequelle verschwindet, während welcher sich diese Arbeiten vollziehen. Ausgedrückt in Wärmeeinheiten muss sie gleich dem Quotienten aus der Summe beider Arbeiten und dem mechanischen Wärmeäquivalente sein.

Beachten Sie gefälligst das doppelte Ergebniss unserer Betrachtungen. Zuerst wird uns begreiflich gemacht, was latente Wärme ist; es wird gelehrt, dass es diejenige Wärme ist, welche zerstört wird, indem sie Arbeit leistet, und welche wieder hergestellt werden kann, wenn durch eine äussere Kraft eine gleiche Arbeit von entgegengesetztem Vorzeichen geleistet wird.

An zweiter Stelle stellen sie ein numerisches Verhältniss her zwischen zwei physikalischen Constanten, die scheinbar von einander unabhängig sind, und der mechanischen Arbeit, welche einer bestimmten Veränderung entspricht.

Leider ist diese Beziehung in der Form, in der sie sich von selbst ergiebt, von keinem Nutzen. Von zwei Ausdrücken, deren Summe die linke Seite der Gleichung bildet, kann nur der eine, die „äussere Arbeit", mit Sicherheit berechnet werden. Diese ist ersichtlich gleich dem Producte aus dem Drucke und dem Wachsthum des Volumens und mithin erheblich bei den Gasen und Dämpfen, dagegen sehr klein bei den flüssigen und festen Körpern. Die innere Arbeit dagegen entzieht sich bei dem heutigen Stande der Wissenschaft jeder Bestimmung und wird sich ohne Zweifel derselben noch längere Zeit entziehen. Man bedürfte einer vollständigen Kenntniss der inneren Constitution des Körpers, um

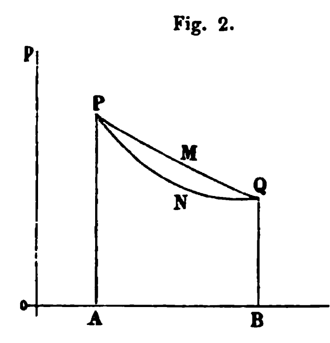
[1] Siehe Anmerkung 6) am Schlusse dieser Vorlesungen.

sie berechnen zu können, und ich kann Ihnen nicht einmal sagen, wie weit die mehr oder weniger plausiblen Vorstellungen, die man sich heutzutage über diesen Gegenstand bilden kann, noch von einer wirklichen Theorie entfernt sind. Man begeht einen schweren Irrthum, wenn man, wie dies einige Male geschehen ist, eine Aequivalenzbeziehung zwischen der Menge der von einem Körper absorbirten Wärme und der äusseren Arbeit aufzustellen sucht. Man kann den Fehler zwar dadurch abschwächen, dass man die innere Arbeit eines Körpers durch eine entsprechende Ausdehnung durch äussere Kräfte ersetzt, die durch ihre mechanische Wirkung eine dieser Ausdehnung gleiche Deformation hervorbringen können, aber man bringt den Fehler dadurch nicht zum Verschwinden. Man hätte sich wundern müssen, wenn die Bestimmungen des mechanischen Aequivalents der Wärme, die man aus solchen irrigen Rechnungen ableiten wollte, Zahlen ergeben hätte, welche den wahren Werthen angenähert gleich gewesen wären [1]).

Angesichts dieser Schwierigkeiten scheint es, als ob die Theorie sehr rasch in ihrer Entwickelung gehindert wäre, und als ob die Entdeckung genauer Verhältnisse, die ihrem numerischen Werthe nach mit Versuchen verglichen werden können, gewissermaassen in eine Epoche zurückgeschoben sei, in welcher die Physik über alle Dinge ihr letztes Wort gesprochen haben würde. Man kann aber dieses Hinderniss durch Anwendung eines Kunstgriffs umgehen, dessen Entdeckung man Sadi Carnot verdankt. Es können, ohne dass man den inneren Bau der Körper kennt, dadurch Beziehungen zwischen den mechanischen und den thermischen Eigenschaften der Körper aufgestellt werden, dass man solche Reihenfolgen von Veränderungen betrachtet, in welchen der Anfangs- und Endzustand genau gleich und die innere Arbeit somit Null ist.

Betrachten wir einen beliebigen festen, flüssigen oder gasförmigen Körper, der bei der Temperatur t und unter dem Drucke p das Volumen v besitzt. Wir nennen c den durch diese drei Bedingungen bestimmten Zustand des Körpers und stellen das Volumen v durch die Abscisse OA (Fig. 2), den Druck p durch die Ordinate AP dar. Wir wollen nun den äusseren Druck vermindern, und während sich der Körper ausdehnt, ihm Wärme zuführen, so dass sich seine Temperatur nach einem bestimmten Gesetze ändert. Wir unterbrechen diese erste Reihe von Aenderungen, wenn der Körper in den Zustand c' gekommen ist, der durch die Temperatur t', das Volumen v' und den Druck p' charakterisirt wird. Es sei $OB = v'$, $BQ = p'$, und wir nehmen an, dass die Abscissen und die Ordinaten,

Fig. 2.



[1]) Siehe Anmerkung 7) am Schlusse dieser Vorlesungen.

welche die Curve *PMQ* angiebt, das Volumen des Körpers und den entsprechenden äusseren Druck in den verschiedenen Augenblicken der Aenderung darstellen. Ich will diese Aenderung *D* nennen. Während dieser Veränderung ist eine Wärmemenge *Q* dem Körper mitgetheilt und eine äussere Arbeit *L* geleistet worden. Die eine Grösse sowohl als die andere können berechnet werden, wenn zwischen den Temperaturgrenzen *t* und *t'* der Einfluss des äusseren Druckes auf das Volumen des Körpers und die Wärmemenge, welche der Körper aufnimmt, um eine bestimmte Aenderung von Volumen und Temperatur zu erleiden, durch die Erfahrung vollständig bestimmt sind. Diese Grössen lassen sich mit Hülfe der Elasticitätsconstanten und der beiden specifischen Wärmen theoretisch ausdrücken, vorausgesetzt, dass man diese beiden Elemente als Functionen der Temperatur und des Volumens ansieht. Die Arbeit *L* ist alsdann in der Figur geometrisch durch die Fläche gegeben, welche zwischen der Curve *PMQ*, der Abscissenaxe und den beiden äussersten Ordinaten *AP* und *BQ* liegt.

Nehmen wir nun ferner an, dass der Körper durch ein allmähliches Anwachsen des äusseren Druckes in seinen ursprünglichen Zustand wieder zurückgeführt werde. Während dieser zweiten Aenderung, die ich *D'* nennen will, entnehmen wir dem Körper, im Verhältnisse, als er sich zusammendrückt, fortwährend Wärme, so dass seine Temperatur, die einem gegebenen Volumen entspricht, fortwährend kleiner ist, als in der Aenderung *D*, ausgenommen am Anfang und Ende des ganzen Experimentes. Der Körper wird schliesslich seinen ursprünglichen Zustand wieder annehmen, aber in allen Zwischenstadien der Aenderung *D'* ist der einem gegebenen Volumen entsprechende Druck niedriger als in der Transformation *D*. Die Curve *QNP*, welche diese zweite Beziehung zwischen Druck und Volumen darstellt, besteht durchaus, mit Ausnahme der ersten und letzten, aus kleineren Ordinaten als die Curve *PMQ*. Die Fläche, welche durch die Curve *QNP* und durch dieselben Ordinaten *AP* und *BQ* begrenzt wird, stellt die Arbeit *L'* des auf den Körper wirkenden äusseren Druckes dar, und es ist ersichtlich, dass

$$L' < L$$

ist. Man kann alsdann *L'* und *Q'* ebenso mit Hülfe derselben Elemente berechnen, wie *Q* und *L*.

Die beiden Operationen *D* und *D'* können aber auch als ein einziger Vorgang betrachtet werden, in dem der Anfangs- und Endzustand identisch ist. Die relativen Stellungen aller Elemente des Körpers sind zu Anfang und zu Ende dieselben. Aus den allgemeinen Gesetzen der Mechanik folgt, dass eine vollkommene Compensation zwischen der Arbeit der Molekularkräfte stattfinden muss, dass die innere Arbeit, die der Transformation *D* entspricht, genau gleich und entgegengesetzt der inneren Arbeit ist, welche der Transformation *D'* entspricht. Man braucht sich also gar nicht mit derselben zu beschäftigen. Anderentheils ist *L'* kleiner als *L*. Man sieht also, dass der Körper in dem Kreise

von Veränderungen, denen er unterworfen worden ist, auf einem bestimmten Wege aus seinem Anfangszustande in einen anderen übergeführt worden und auf einem anderen Wege zu demselben zurückgekehrt ist, und dass er während dessen eine äussere Arbeit gleich

$$L' - L$$

entwickelt hat, die geometrisch durch die Fläche $PMQNP$ dargestellt wird, das ist durch die Differenz der beiden Flächen, welche die Arbeiten L und L' ausdrücken. Keine äussere Arbeit wird abgegeben, keine sichtbare lebendige Kraft verschwindet, es muss also nothwendiger Weise eine entsprechende Menge von Wärme verbraucht worden sein. Es folgt mithin erstens, dass der Körper in dem Vorgange D mehr Wärme aufnimmt, als er in dem Vorgange D' abgiebt; ferner ergiebt sich, dass das Verhältniss der geleisteten Arbeit $L - L'$ zu der verbrauchten Wärmemenge $Q - Q'$ gleich dem mechanischen Aequivalent der Wärme sein muss. Die Formel

$$L - L' = J\,(Q - Q'),$$

auf die wir uns geführt sehen, wird uns eine numerische Beziehung zwischen den mechanischen und thermischen Erscheinungen geben, deren Studium gewöhnlich als zu zwei verschiedenen Abtheilungen der Physik gehörig betrachtet wird, da L und L', Q und Q' mit Hülfe der Elasticitätsconstante, der beiden Arten specifischer Wärme, und durch die Temperaturen und durch das Volumen ausgedrückt wird. Jedenfalls wird man eben so viele besondere Beziehungen erhalten, als man besondere Kreise von Vorgängen ersinnen kann. Um eine allgemeine Gleichung zu erhalten, die alle diese Fälle in sich einschliesst, wird es genügen, die Aenderung, die man betrachtet, unendlich klein zu wählen. Die obige Formel wird sich somit auf eine Differentialgleichung reduciren, deren particuläre Integrale die Ausdehnungsgesetze der Körper durch die Wärme unter allen Verhältnissen, die man wählen kann, ausdrücken würde. Zwei andere Differentialgleichungen, die durch analoge Betrachtungen erhalten werden und andere Elemente einschliessen, beherrschen die Vorgänge des Schmelzens und des Verdampfens (siehe die Anmerkungen 8) und 9)).

VIII.

Die Natur dieser Vorlesungen untersagt mir jede Entwickelung aus der Infinitesimalrechnung, ich lasse also diese Differentialgleichungen und ebenso ihre Consequenzen bei Seite und wende mich zu einer besonderen Art von Körpern, von denen man eine nahezu vollständige Vorstellung einzig durch Betrachtung der äusseren Arbeit geben kann, die sie unter Einwirkung der Wärme vollführen. Man hat schon seit längerer Zeit bemerkt, dass die Uebereinstimmung der mechanischen und

thermischen Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Gase anzudeuten scheint, dass bei diesen Körpern der Einfluss der gegenseitigen Anziehung der Moleküle unmerklich sei.

Die alten Lehrbücher der Physik stimmen im Allgemeinen meist darin überein, dass sie von der Hypothese ausgehen, Wärme sei etwas Materielles, und dann schreiben sie die elastische Kraft des Gases der Repulsivkraft der in den Molekülen angehäuften Wärme zu. Laplace hat es selbst verstanden, aus diesen Betrachtungen das Mariotte'sche Gesetz, das Gesetz der Mischung der Gase, und das ihrer Ausdehnung abzuleiten (Méc. célèste, liv. XII, chap. 2). Heute, nachdem die Anschauungen über die Natur der Wärme so tiefgehende Aenderungen erlitten haben, kann die Laplace'sche Ableitung nicht mehr bestehen, aber der Ausgangspunkt bleibt derselbe. Der einfachste Weg, um zu begreifen, wie es möglich ist, dass mechanische Wirkungen und Wärme fast genau dieselben Wirkungen auf die verschiedenen Gase hervorbringen können, ist der, anzunehmen, dass in den Abständen, in welchen sich die Moleküle dieser Körper von einander befinden, ihre gegenseitigen Wirkungen nahezu unmerklich sind. Das Gesetz der Mischungen der Gase scheint sogar dieser Auffassung den Charakter einer absoluten Nothwendigkeit zu verleihen. Hätten die Molekularkräfte in den Gasen eine merkliche Grösse, so würde diese Grösse für Wirkungen, welche zwischen zwei Molekülen derselben Art stattfinden, und für diejenigen Kräfte, welche zwei Moleküle verschiedener Art auf einander ausüben, nicht dieselbe sein. Die Eigenschaften eines Gemisches zweier Gase müssten dann wesentlich andere sein, als die eines einfachen Gases. Jeder weiss indessen, dass zum Beispiel vom physikalischen Gesichtspunkte zwischen Sauerstoff und reiner atmosphärischer Luft kein anderer Unterschied besteht, als dass die Dichten und Brechungsexponenten verschieden sind, alle Eigenschaften dagegen, die von der gegenseitigen Einwirkung der Moleküle abzuhängen scheinen, sind genau dieselben. Hieraus ergeben sich zwei Consequenzen. Erstens, sind in Gasen die Molekularkräfte wirklich nahezu Null, so kann man sich nicht leicht eine Vorstellung von der Art des Bestehens und der allgemeinen Eigenschaften dieser Körper machen, ohne vorauszusetzen, dass ihre Moleküle beträchtliche eigene Geschwindigkeiten besitzen, die um so grösser sind, je höher die Temperatur ist, und dass dieselben durch ihre Stösse die Erscheinung des Druckes hervorbringen. Zweitens werden die Aenderungen des Volumens eines Gases von keiner mit der äusseren Arbeit vergleichbaren inneren Arbeit begleitet sein.

Die Entwickelung der ersten dieser Consequenzen hat Veranlassung zur Entstehung einer Theorie der Constitution der Gase gegeben, welche der Laplace'schen überlegen ist; ich begnüge mich aber mit dieser kurzen Andeutung, da ich Nichts in diese Vorlesung aufnehmen möchte, was lediglich von einer Hypothese zu handeln scheint [1]). Die zweite Con-

---

[1]) Man sehe Anmerkung 10) am Schlusse dieser Vorlesungen.

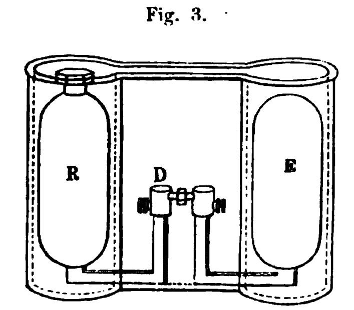
sequenz ist einer unmittelbaren Bestätigung durch das Experiment fähig. Lässt man nämlich ein Gas sich unter der Bedingung ausdehnen, dass kein äusserer Widerstand seiner Ausdehnung sich widersetzt, so wird keine äussere Arbeit geleistet. Wenn also die innere Arbeit Null ist und das Gas sowohl zu Anfang als zu Ende des Versuches in Ruhe ist, so darf weder eine Absorption noch eine Entwickelung von Wärme stattfinden.

Diese Behauptung kann Staunen erregen, da dieselbe mit sehr bekannten Versuchen in Widerspruch zu stehen scheint. Wahrscheinlich ist Niemand unter Ihnen, der nicht das sehr einfache Experiment hätte ausführen sehen, in welchem man ein Breguet'sches Thermometer unter den Recipienten einer Luftpumpe setzt, um die Temperaturerniedrigung zu beobachten, die sich vom ersten Kolbenzuge an zeigt. Sie kennen auch ohne Zweifel den berühmten Versuch der Minen von Schemnitz, von welchem alle Lehrbücher der Physik sprechen.

Wenn man das untere mit Luft gefüllte Reservoir des riesigen Heronsballes, der in diesen Werken das Heben des Wassers bewirkt, öffnet, so kühlt sich die entweichende Luft derart ab, dass der Wasserdampf, den sie enthält, sich verdichtet und sich auf schlechtleitenden Körpern, die man dem Luftstrome darbietet, als Reif absetzt [1]).

Nach diesen beiden Erscheinungen scheint es merkwürdig, wenn behauptet wird, dass sich ein Gas unter gewissen Bedingungen ohne Abkühlung ausdehnen könne. Es verhält sich indessen wirklich so. In einem metallischen Recipienten R (Fig. 3), der durch eine Röhre mit Hahnverschluss mit einem Recipienten E von gleicher Capacität communiciren kann, hat Joule Luft unter einem Druck von 22 Atmosphären comprimirt. Den Recipienten E hatte er leergepumpt, und nachdem er beide Gefässe in einen mit Wasser gefüllten Kasten gebracht hatte, welcher gross genug war, um beide Gefässe aufzunehmen, öffnete er den Hahn D. Das in R comprimirte Gas stürzt sich in E und verdoppelt sein Volumen, aber bei dieser Aenderung hat dasselbe kein Hinderniss gefunden, mit Ausnahme des unerheblichen Widerstandes, welchen die sehr kleine Luftmenge ausübt, die auch durch eine gute Luftpumpe aus E nicht entfernt werden kann. Obgleich sich die elastische Kraft des Gases von 22 auf 11 Atmosphären verminderte,

Fig. 3.



[1]) In den Vorlesungen der Physik wird dieser Versuch mit Hülfe der Compressionspumpe nachgeahmt. Man fängt den Strom gewöhnlicher, also feuchter Luft, welcher der Maschine entströmt, auf einer dünnen Glasflasche auf und erhält so leicht eine erhebliche Ansammlung von Reif. V.

hat durchaus keine äussere Arbeit stattgefunden. Es ist durchaus keine lebendige Kraft entwickelt worden, da zu Anfang und zu Ende des Versuchs alle Theile des Apparates und das Gas, das er enthielt, sich in Ruhe befinden. In Uebereinstimmung mit der Theorie zeigte sich bei diesem Versuche, dass keine Absorption von Wärme stattfand. Die empfindlichsten Thermometer, die man in das Wasser eintauchte, in dem sich die Gefässe R und E befanden, zeigten in dem Moment, als der Hahn D geöffnet wurde, nicht die geringsten Temperaturänderungen.

Es ist nicht schwierig einzusehen, warum unter der Glocke der Luftpumpe und im Reservoir der Maschine von Schemnitz die Ausdehnung der Luft von einer Absorption von Wärme begleitet ist. Untersucht man den Gang der Luftpumpe genau, so bemerkt man, dass ein Theil der Arbeit, den der Gang der Maschine fordert, durch den Druck der Luft geliefert wird, die man auspumpt. Es wird also jedesmal äussere Arbeit hervorgebracht und Wärme absorbirt. Es kann demnach keine bessere Uebereinstimmung mit den neuen Principien geben. In der Maschine von Schemnitz ist es nicht weniger ersichtlich, dass die Luft, die aus dem Recipienten mit enormer Geschwindigkeit ausströmt, die äussere Luft vor sich hertreibt und dass dadurch lebendige Kraft in einem vorher ruhenden System geschaffen wird. Daher rührt die ausserordentliche Abkühlung, die man wahrnimmt.

Verändert man das Joule'sche Experiment dahin, dass lebendige Kraft entwickelt oder eine äussere Arbeit geleistet wird, so wird man auch eine Absorption von Wärme auftreten sehen. Entfernt man zum Beispiel den Recipienten E und fügt man an den Hahn D eine bewegliche Röhre und führt dann diese unter eine grosse mit Wasser gefüllte Glocke, die man in der pneumatischen Wanne umgekehrt hat, so entweicht bei der Oeffnung des Hahnes die Luft aus R und begiebt sich unter die Glocke; unter dieser ist ihr Druck nahezu gleich dem einer Atmosphäre, die Luft erleidet diese Druckänderung während sie gleichzeitig das Wasser, trotz des Widerstandes des Atmosphärendruckes, aus der Glocke entfernt; das Calorimeter, in dem sich R befindet, zeigt alsdann durch seine Temperaturerniedrigung die Absorption einer Wärmemenge an, die der geleisteten Arbeit entspricht. Man kann sich denken, dass ein solches Experiment sogar zu einer Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes führen kann; Joule erhielt so 441, eine Zahl, die 425 sehr nahe steht und deren Abweichung vollständig den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden kann. So verschwindet der scheinbare Widerspruch zwischen dem, was man alte und neue Physik nennen könnte.

Um jedoch durchaus keinen Zweifel oder irgend welche Dunkelheit über einen so wichtigen Gegenstand bestehen zu lassen, werde ich im Voraus einer Einwendung zu begegnen suchen, die Sie vielleicht machen könnten. Ich werde mich daher bemühen, Sie etwas tiefer in den Mechanismus dieser Vorgänge einzuführen. Denkt man sich im Re-

cipienten R eine begrenzte Menge von Gas aus dem Ganzen ausgeschieden, welche so gross ist, dass sie am Schlusse des Versuches den ganzen Recipienten noch ausfüllt, so erscheint es unmöglich, dass sich diese Gasmasse bei ihrer Ausdehnung nicht abkühlen sollte. Nichts unterscheidet sie von der gleichen Gasmasse, die man in einem derjenigen Versuche für sich besonders betrachten kann, in welchen die Ausdehnung von einer Temperaturerniedrigung begleitet ist. In dem einen sowohl als in dem anderen Falle dehnt sich diese getrennte Masse im Schoosse einer anderen grösseren Masse aus, die ihr fortwährend von allen Seiten mit ihrem Drucke widersteht. Setzte man voraus, dass diese Gasmasse bald ihre Temperatur beibehielte, bald sich abkühlte, so hiesse dies gewissermaassen voraussetzen, dass sie wisse, was ausser ihr vorgehe, und dass sie sich einem Naturgesetze ungefähr in derselben Weise unterordne, wie etwa ein lebendes und mit Intelligenz begabtes Wesen.

Man unternimmt im Allgemeinen nicht gern etwas gegen eine Theorie, die durch die Beistimmung der höchsten wissenschaftlichen Autoritäten sehr wohl begründet erscheint. Es hat etwas Befremdliches und Uebelklingendes, wenn man Schwierigkeiten, wie die eben angeführten, laut ausspricht; man bewahrt dieselben aber dennoch im Grunde seines Herzens und erhält leicht ein stilles Misstrauen gegen die ganze Wissenschaft. Untersuchen wir also, was Wahres an der Sache ist.

In der That, auch in den Versuchen Joule's muss sich die Luft, welche im Recipienten R zurückbleibt, abkühlen, denn sie theilt während der Dauer des Versuches fortwährend derjenigen Luftmenge lebendige Kraft mit, welche in den Recipienten E mit einer endlichen Geschwindigkeit einströmt. Diese lebendige Kraft aber verschwindet sofort. Die Geschwindigkeit des in E einströmenden Gases erlischt sowohl durch die gegenseitige Reibung seiner Moleküle, als durch den Stoss derselben gegen die Wände des Apparates, und auch durch die Reibung derselben in der Oeffnung des Hahnes sehr rasch. Man kann daher sagen, dass alles in Ruhe sei, sobald das Gas aufhört einzuströmen. Aber diese lebendige Kraft kann sich nicht zerstören, ohne eine Wärmemenge zu entwickeln, die derjenigen, welche im Recipienten R absorbirt worden ist, genau gleich ist. Wenn also im ersten Versuche Joule's das Calorimeter, in welchem sich beide Recipienten befanden, durchaus keine Temperaturänderung wahrnehmen liess, so rührt dies davon her, dass eine vollkommene Compensation zwischen beiden entgegengesetzten Wirkungen erfolgt ist, so kommt dies daher, dass in E die Reibung alle in R consumirte Wärme wieder ersetzt; man braucht dem Gase also durchaus keine unbegreiflichen Eigenschaften zuzuschreiben, braucht nicht einmal, um es richtig zu begreifen, irgend andere Eigenschaften anzunehmen, als solche, die längst bekannt sind. Man kann diese Auseinandersetzung auch durch den Versuch bestätigen, indem man an die Stelle des einen Calorimeters zwei von kleineren Dimensionen treten lässt, wovon in dem einen sich das Gefäss R, in dem anderen sich das Gefäss E und der

Hahn D befindet. Man erkennt dann leicht das Entgegengesetzte beider Erscheinungen und ihre vollkommene Aequivalenz.

Besonders diese denkwürdigen Versuche, die von Joule im Jahre 1845 ausgeführt wurden, haben das Meiste dazu beigetragen, die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf die neue Theorie zu lenken. Regnault zumal machte sich dadurch verdient, dass er sie in allen Formen wiederholte und alle jene Vervollkommnungen hinzufügte, die ihm seine lange Uebung in calorimetrischen Untersuchungen an die Hand gaben. Er meldete der Akademie der Wissenschaften im April 1853, dass sich dieselben vollständig bestätigt hätten, und hat sich von diesem Augenblicke an zu den Parteigenossen dieser neuen Theorie gesellt.

Es konnte nun kein Zweifel mehr übrig bleiben. In den Gasen ist die innere Arbeit, welche die Ausdehnung oder die Verdichtung begleitet, Null, oder wenigstens unbemerkbar für die gewöhnlichen calorimetrischen Methoden[1]). Die Wärme, die man einem Gase mittheilt, bringt nur zwei leicht zu bestimmende Wirkungen hervor, nämlich die Temperaturerhöhung und die äussere Arbeit. Beträgt die Temperaturerhöhung nur einen Grad, und dehnt sich das Gas frei unter constantem Drucke aus, so ist die äussere Arbeit gleich dem Producte aus dem Drucke und dem Wachsthum des Volumens, sie wird demnach dargestellt durch

$$p\, v \frac{\alpha}{1 + \alpha\, t},$$

wenn p den Druck, t die Temperatur, v das Volumen beim Drucke p und der Temperatur t bezeichnet, und α der Ausdehnungscoefficient ist. Wenn ausserdem das Gewicht des sich ausdehnenden Gases gleich der Gewichtseinheit ist, so ist die Grösse der äusseren Arbeit das mechanische Aequivalent des Ueberschusses der specifischen Wärme bei constantem Drucke über die specifische Wärme bei constantem Volumen. Nennt man c_p und c_v diese beiden specifischen Wärmen, J das mechanische Wärmeäquivalent, so hat man die Gleichung

$$(c_p - c_v)\, J = \frac{p\, v\, \alpha}{1 + \alpha\, t};$$

oder, wenn man v_0 das Volumen bei der Temperatur Null und unter einem Druck p_0 nennt, und gleichzeitig das Mariotte'sche Gesetz und die Definition des Ausdehnungscoefficienten beachtet, so ist:

$$(c_p - c_v)\, J = \alpha\, p_0\, v_0.$$

Dies ist für alle Gase, auf welche das Mariotte'sche Gesetz anwendbar ist, eine numerische Beziehung, die nothwendiger Weise zwischen dem Ausdehnungscoefficienten, den beiden specifischen Wärmen, dem Volumen der Gewichtseinheit unter den gegebenen Umständen und dem mecha-

---

[1]) Man sehe Anmerkung 11).

nischen Aequivalente der Wärme besteht. Man kann sich derselben bedienen, um das mechanische Aequivalent der Wärme mit Hülfe der physikalischen Eigenschaften verschiedener Gase zu bestimmen, und da für den grössten Theil der Gase diese Eigenschaften mit einer Genauigkeit bestimmt sind, über die hinauszugehen heutzutage nicht möglich scheint, so könnte man glauben, dass man auf diese Weise einen Werth erhalten könne, der allen anderen an Genauigkeit überlegen sei. Die Formel führt, auf atmosphärische Luft angewendet, auf die Zahl 426, eine Zahl, die beinahe identisch ist mit dem Mittel der Versuche Joule's, wenn man nämlich für das Volumen der Gewichtseinheit, für den Ausdehnungscoefficienten und für die specifische Wärme bei constantem Drucke die von Regnault gegebenen Zahlen einsetzt, und wenn man die specifische Wärme bei constantem Volumen mit Hülfe der besten bekannten Bestimmungen der Geschwindigkeit des Schalles herleitet, die sich aus den Versuchen von Moll und v. Beck ergiebt. Die Uebereinstimmung dieser Rechnung mit den Versuchen Joule's über die durch die Reibung entbundene Wärme ist in der That beachtenswerth.

IX.

Leider bleibt diese Uebereinstimmung nicht bestehen, wenn man die Formel auf andere Gase anwendet. Sie giebt der Zahl 425 noch sehr naheliegende Werthe für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, für Kohlensäure erhält man jedoch eine beträchtlich abweichende Grösse. Diese Zahl besitzt sogar zwei ausserordentlich verschiedene Werthe, je nachdem man für Kohlensäure den einen oder den anderen der beiden Werthe einsetzt, welche Regnault für 0^0 und 100^0 bestimmt hat (siehe Note Nr. 12). Für andere Gase ist die Abweichung noch grösser. Woher aber kommen diese Abweichungen? Ein grosser Theil ohne Zweifel von der Unsicherheit, welche über die Werthe der specifischen Wärmen bei constantem Volumen herrscht. Aber man muss hinzufügen, dass die Anwendung der Formel nicht für alle Gase gleichmässig zulässig ist, da die innere Arbeit nicht bei allen in gleicher Weise vernachlässigt werden kann.

Die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac stimmen für kein Gas ganz streng, sie sind nur ein sehr angenäherter Ausdruck der Wahrheit für diejenige geringe Anzahl von Gasen, die bisher jedem Versuche einer Verdichtung widerstanden haben. Nur von diesen Gasen kann man sagen, dass die Uebereinstimmung ihrer mechanischen und calorischen Eigenschaften gestatte, anzunehmen, dass hier der Einfluss der Molekularkräfte Null sei. Dagegen bei einem Gase, wie z. B. die Kohlensäure, welches wir flüssig machen können, deren Ausdehnungscoefficient um ein Fünfzehntel grösser als derjenige der Luft ist und sich sehr rasch mit dem Drucke ändert; in einem Gase endlich, welches selbst unter dem Drucke der Atmosphäre dem Mariotte'schen Gesetze nicht gehorcht,

da hat man alle Ursache zu glauben, dass eine merkliche Arbeit der Molekularkräfte die Volumenänderungen begleitet.

Wendet man auf ein solches Gas eine Formel an, welche die Abwesenheit aller inneren Arbeit voraussetzt, so zeigt man einfach, dass man die Grundsätze, deren man sich bedient, nicht richtig versteht. Wenn man sagt, wie das zuweilen geschehen ist, dass es eben so viele mechanische Aequivalente der Wärme gäbe, als verschiedene Gase, so heisst das indirect erklären, dass das Perpetuum mobile möglich sei.

Es würde eine unmittelbare Schlussfolgerung dieser Auseinandersetzung sein, dass man die Versuche Joule's mit Kohlensäure und ähnlichen Gasen wiederholte und die Wärmemenge zu bestimmen suchte, welche absorbirt wird, wenn sich dieselben, ohne äussere Arbeit zu leisten, ausdehnen. Diese Wärmeabsorption würde ein Maass der inneren Arbeit sein, und es wäre dann möglich, hiermit die oben aufgestellte Formel zu corrigiren und daraus die wahre Beziehung herzuleiten, welche zwischen den verschiedenen Eigenthümlichkeiten der Gase besteht. Wenn man aber die experimentellen Methoden Joule's nicht von Grund aus ändert, so hätte man wenig Hoffnung, auf diese Weise zu einem befriedigenden Resultate zu kommen. In dem Versuche, den ich Ihnen beschrieben habe, ist das Gas, welches sich ausdehnt, von Wasser umgeben, und selbst wenn man mit einem Drucke von 22 Atmosphären operirt, steht die Masse des Gases ausser Vergleich mit der Masse des Wassers. Jeder begreift, dass wenn die Wassermasse z. B. nur das 20fache der Masse der Kohlensäure beträgt, und die specifische Wärme des Wassers ungefähr fünf mal so gross, als die des Gases ist, die Absorption einer Wärmemenge, welche die Temperatur des Gases um einen Grad verändern würde, die Temperatur des gesammten Apparats höchstens um $^1/_{100}$ verändern könnte; die wesentliche Erscheinung, auf die es ankommt, würde vollständig unter den unregelmässigen Zufälligkeiten des Experimentes verborgen bleiben. Es wäre nöthig, einen Ausweg zu finden, der gestattete, die äussere Flüssigkeit als wärmemessende Substanz vollständig wegzulassen und die Temperaturänderung in einem Luftstrome zu beobachten, der, ohne äussere Arbeit zu leisten, eine beträchtliche Aenderung der elastischen Kräfte erleidet. Unter diesen Umständen hätte die gesammte Wärmeabsorption einzig ihre Ursache in der inneren Arbeit, welche die Ausdehnung begleitet. Diese Bedingungen sind in einer experimentellen Methode, welche William Thomson[1]) erdacht hat, wirklich hergestellt; der kurze Zeitraum dieser Vorlesung gestattet jedoch nicht dieselbe zu beschreiben. Bei Anwendung dieser Methode auf Wasserstoff, Luft und Kohlensäure hat sich gezeigt, dass die Temperaturänderung für Wasserstoff fast Null ist, dass sie merklich für Luft und sehr beträchtlich für Kohlensäure ist, und das konnte man nach dem bekannten Versuche Regnault's erwarten. Wasserstoff scheint in der That von allen Gasen am weitesten

[1]) Man sehe die Anmerkung 13) am Schlusse dieser Vorlesungen.

von seinem Verflüssigungspunkte entfernt zu sein. Sauerstoff und Stickstoff zeigen schon weniger vollständige Uebereinstimmung mit den charakteristischen Eigenschaften vollkommener Gase. Die Kohlensäure endlich entfernt sich vollständig davon.

Es ist also ganz natürlich, dass im Wasserstoff die innere Arbeit fast unmerklich ist, dass sie in Stickstoff und atmosphärischer Luft zwar gering, aber mit Sicherheit noch nachweisbar ist, und dass sie einen verhältnissmässig beträchtlichen Werth in der Kohlensäure erreicht. Die Ergebnisse der Versuche sind weder genügend vollständig, noch genau genug, um einen zuverlässigen Werth für die Correction der Formel zu geben, die auf Seite 32 abgeleitet worden ist. Aber sie genügen, um eine Aufklärung über die Unterschiede zu geben, die bei den verschiedenen Gasen für das mechanische Aequivalent der Wärme gefunden worden sind, und sie zeigen, dass es gestattet ist, die Formel ohne Correction auf Luft und Wasserstoff anzuwenden. Man kann für sicher halten, dass der wahre Werth der Grösse J zwischen den Zahlen 424 und 426 liegt, welche man aus der Betrachtung dieser beiden Gase ableitet, oder vielmehr, wenn man Rücksicht auf die Ungewissheit nimmt, die noch über die specifische Wärme bei constantem Volumen herrscht, zwischen den Zahlen 420 und 430. Ich werde also fortfahren, in den weiteren Auseinandersetzungen von der Zahl 425 Gebrauch zu machen.

Ich habe mich bei dieser ersten Anwendung der Theorie lange aufgehalten, länger, als ich bei den anderen Erscheinungen stehen bleiben kann, die ich zu besprechen die Absicht habe. Ich lege indessen dem Studium der Ausdehnung und Compression der Gase keine exceptionelle Bedeutung bei. Aber ich hielt es für gut, Ihnen gleich anfangs zu zeigen, dass die mechanische Wärmetheorie wesentliche Momente enthält, von welchen aus man zu einer Theorie gelangt, die mit der Wirklichkeit übereinstimmt und zwar so, dass sie nicht nur den bekannten Erscheinungen Rechnung trägt, sondern dass man aus ihr auch neue Erscheinungen vorhersagen kann, und dass diese Voraussagen der numerischen Bestätigung fähig sind.

Ich wollte in Ihnen ungefähr den Eindruck hervorrufen, den ohne Zweifel diejenigen unter Ihnen, die sich in das Studium der Optik vertieft haben, empfangen haben, als sie zum ersten Male, ausgehend von der Undulationshypothese, diese Theorie auf die Erscheinungen der Reflexion und Brechung anwendeten. Die Einfachheit, mit welcher diese Theorie den bekannten Gesetzen Rechnung trägt, die Fruchtbarkeit der Uebersichten, welche sie darbietet, die Neuheit der Störungserscheinungen, die sie vorherzusehen gestattet, giebt jedem Geiste die Ueberzeugung, dass er sich der Wahrheit genähert, oder wenigstens einen Weg betreten hat, der sicher zu ihr führt.

Ich würde mich glücklich schätzen, wenn diese erste Sitzung Ihnen etwas dieser Ueberzeugung Aehnliches hinterlassen hätte.

ZWEITE VORLESUNG.

Inhaltsübersicht.

I. Recapitulation der ersten Vorlesung. — Gegenstand der zweiten Vorlesung: Untersuchung der Wärmemaschinen und Anwendungen der Theorie, welche die Grenzen der Physik im engeren Sinne überschreiten.

II. Vergleichung der Dampf- und der Gasmaschine. — Bei den Physikern und Mechanikern findet man entgegengesetzte Ansichten über den relativen Werth dieser beiden Maschinen. — Besprechung der Betrachtung, durch welche man die verhältnissmässige Untergeordnetheit der Dampfmaschine darzuthun gesucht hat. — Diese Betrachtung wird durch die Versuche Hirn's widerlegt.

III. Allgemeiner Ausdruck des ökonomischen Coefficienten einer Heissluftmaschine nach Stirling's System. — Dieser Ausdruck zeigt nicht, dass die Heissluftmaschine einen erheblichen Vorzug vor der Dampfmaschine besitzt.

IV. Verallgemeinerung und bemerkenswerthe Vereinfachung des Ausdruckes für den ökonomischen Coefficienten der Gasmaschinen. — Absolute Temperatur, absoluter Nullpunkt der Temperatur. — Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie: Es besteht ein constantes Verhältniss zwischen der Wärmemenge, die in einer vollkommenen Wärmemaschine in Arbeit umgesetzt wird, und der Wärmemenge, die von einem heissen auf einen kalten Körper übertragen wird. — Ein wirklicher Vorzug der Gasmaschine. — Praktische Unzuträglichkeiten. — Vorzüge der Maschine mit überhitztem Dampfe. — Maschinen mit zwei Flüssigkeiten.

V. Die elektromagnetischen Maschinen können als Wärmemaschinen betrachtet werden. — Experimentelle Beweise, welche Favre von dem Verbrauche von Wärme in diesen Maschinen gegeben hat; neue Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes.

VI. Die Nothwendigkeit der Inductionserscheinungen ergiebt sich aus der Theorie.

VII. In der elektromagnetischen Maschine ist es möglich, alle Wärme in Arbeit umzusetzen. — Warum dieser theoretische Vorzug in Wirklichkeit keiner ist.

VIII. Von der Wärme, die in einer elektromagnetischen Maschine entwickelt wird, welche durch eine äussere Kraft in Bewegung versetzt wird. — Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme hierdurch von Joule. — Der Foucault'sche Versuch.

IX. Tafel der hauptsächlichsten Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalentes. — Bemerkungen über diese Zusammenstellung. — Anwendungen der neuen Theorie auf die Chemie. — Messung der Arbeit der chemischen Kräfte durch die entwickelte Wärme. — Mechanische Erklärung einiger elektrochemischer Erscheinungen. — Mechanische Bedeutung der Messung elektromotorischer Kräfte. — Versuche von Jules Regnauld über die Metallamalgame.

X. Anwendungen auf die Thierphysiologie. — Theorie der Athmung und Muskelbewegung von Mayer. — Versuche von Hirn und Béclard.
XI. Anwendungen auf Pflanzenphysiologie. — Ueber die Nothwendigkeit der Sonnenstrahlung für die Vegetation. — Betrachtungen über den gemeinschaftlichen Ursprung aller Bewegungen, die auf der Erdoberfläche vor sich gehen.
XII. Ueber die Erhaltung der Sonnenwärme. — Hypothese von Mayer hierüber. — Ergebnisse der Rechnungen W. Thomson's. — Betrachtungen über die Tragweite der neuen Theorie.
XIII. Die mechanische Wärmetheorie liefert die Gesetze der Erscheinungen, aber sie enthüllt den Mechanismus derselben nicht.
XIV. Geschichtliches. — Die Vorläufer der Theorie: Daniel Bernoulli, Lavoisier und Laplace, Rumford, Davy, Young. — Besondere Stellung Sadi Carnot's und Clapeyron's. — Die Entdecker des neuen Princips: Julius Robert Mayer, Colding, Joule. Helmholtz und seine Schrift über die Erhaltung der Kraft. — Arbeiten von Clausius, Macquorn Rankine und William Thomson.

Meine Herren!

Vor vierzehn Tagen haben wir gemeinsam die Reihe von Erscheinungen durchlaufen, durch welche die heutige Wissenschaft das neue Princip von der Aequivalenz von Arbeit und Wärme gewonnen hat.

Ausgehend von einigen Gesetzen der Mechanik wurden wir sehr bald auf einen wesentlichen Widerspruch zwischen diesen Gesetzen und der gewöhnlichen Theorie der Maschinen geführt; um denselben aufzulösen, war es nöthig, unter die Zahl der mechanischen Erscheinungen auch die Wärmeerscheinungen zu rechnen, welche in der ganzen Maschine während ihrer Bewegung stattfinden. Die durch die Reibung entwickelte Wärme ist uns als das hauptsächliche Aequivalent der zwischen der motorischen und der Widerstandsarbeit bestehenden Differenz erschienen, die während des Ganges der Dampfmaschine absorbirte Wärme als das Aequivalent der gesammten Arbeit dieser Maschine.

Die Uebereinstimmung der aus der Untersuchung dieser beiden Arten von Erscheinungen abgeleiteten numerischen Resultate hat uns Vertrauen in die Zuverlässigkeit unserer Erörterungen eingeflösst und hat uns gestattet, den Begriff des mechanischen Aequivalentes der Wärme mit Genauigkeit aufzustellen. Wir haben ferner erkannt, auf welchen Widerspruch man geführt würde, wenn man annehmen wollte, dass dieses mechanische Aequivalent seinen Werth mit der Art der Erscheinungen ändern könnte, und nachträglich haben wir uns von der Richtigkeit des neuen Principes noch dadurch überzeugt, dass wir dasselbe auf verschiedene Weise anwendeten. Die erste Anwendung, mit der wir uns beschäftigt haben, behandelte die Volumen- oder Zustandsänderungen, welche die Körper durch die Wärme erleiden. Für feste und flüssige

Körper haben wir nicht viel mehr gethan, als die Schwierigkeiten gezeigt und flüchtig untersucht, durch welche Kunstgriffe man dieselben bewältigen kann. Ausführlicher haben wir die Gase behandelt. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass in der atmosphärischen Luft und anderen von ihrem Verflüssigungspunkte weit entfernten Gasen die Arbeit der Molekularkräfte, welche die Volumenänderung begleitet, Null oder unmerklich sein muss. Dieser Umstand gestattete uns, die Wärmemenge, welche einem Gase mitgetheilt werden muss, um eine bestimmte äussere Arbeit zu leisten, mit dieser Arbeit selbst zu vergleichen. Hieraus ergab sich eine neue Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme gleichzeitig mit einer nothwendigen Beziehung zwischen den verschiedenen mechanischen und thermischen Eigenschaften desselben Gases.

Ich habe mich in dieser Auseinandersetzung immer bemüht, Beobachtung und Theorie gleichen Schritt halten zu lassen und Ihnen einigermaassen zu zeigen, dass jedes Experiment die Realisirung eines Gedankens ist, und habe endlich versucht, Ihnen möglichst anschaulich zu machen, wie fest alle Theile der neuen Theorie mit einander verbunden sind.

Ich werde heute einen entgegengesetzten Weg einschlagen und werde mich sofort in die Mitte der Thatsachen, so zu sagen in die Mitte der praktischen Industrie versetzen, und ich werde versuchen, allgemeine physikalische Gesetze aus dem Studium besonderer Erscheinungen hervorgehen zu lassen, die sich uns bei denjenigen Maschinen darbieten, deren bewegende Kraft ihre Ursache in der Wärme hat. Die Untersuchung der Wärmemaschinen [1]) wird also den Gegenstand des grössten Theiles dieser zweiten Vorlesung bilden, der Rest wird dazu bestimmt sein, Ihnen eine Uebersicht derjenigen Anwendungen der neuen Theorie zu geben, welche ausserhalb des Bereiches der Physik und besonders der Mechanik liegen.

II.

In der Technik sind besonders zwei Arten von Wärmemaschinen in Gebrauch, die Dampfmaschinen und die Heissluftmaschinen [2]). Von den Heissluftmaschinen (calorische Maschinen) ist in den letzten Jahren viel gesprochen worden. Man hat ihren verschiedenen Vervollkommnungen

[1]) Zu den Wärmemaschinen rechnen wir alle diejenigen Maschinen, deren bewegende Kraft von dem Verschwinden und der Umsetzung einer gewissen Wärmemenge herrührt. R.

[2]) Für Heissluftmaschinen sind gewöhnlich die Ausdrücke: Gasmaschinen, calorische Maschinen im Gebrauch. Wir nennen jede Maschine Heissluftmaschine, deren Wirkung von der Erhitzung und Ausdehnung und von der Abkühlung und Zusammenziehung eines permanenten Gases herrührt. R.

eine ausserordentliche Wichtigkeit beigelegt und man hatte auf ihre mechanische Leistungsfähigkeit fast unbegrenzte Hoffnungen gesetzt.

Es hatte sich eine mehr oder weniger oberflächliche Kenntniss der Joule'schen Experimente über die Gase im Publicum verbreitet und man glaubte fest, dass der Tag nicht mehr fern sei, an dem es der Industrie gelingen werde, die gesammte vom Brennmateriale gelieferte Wärme in mechanische Arbeit umzusetzen. Andererseits bildeten sich, seitdem Regnault's Versuche über die latente Wärme der Verdampfung zu zeigen schienen, dass man in der Dampfmaschine nur einen ganz unerheblichen Bruchtheil der Kraft der mitgetheilten Wärme wirklich verwerthe, viele Physiker ein ungünstiges Urtheil über die Dampfmaschine. So ist eine Art von Conflict entstanden, ich möchte nicht sagen zwischen der Theorie und der Erfahrung, sondern zwischen einer Ansicht, die scheinbar mit der Theorie übereinstimmt, und den fortwährenden Resultaten der Praxis. Die Technik hat bei den Gasmaschinen nie einen genügenden ökonomischen Nutzen gefunden, um dadurch die ausserordentlichen Schwierigkeiten aufzuwiegen, die sich bisher einer allgemeinen Verwendung dieser Maschine in der Industrie entgegengestellt haben. Es wird vorzugsweise der nächste Gegenstand unserer Untersuchung sein, abzuwägen, welche Bedeutung dieser scheinbare Conflict hat. Ich werde zunächst die Betrachtungsweise besprechen, durch welche man die ausserordentliche Unvollkommenheit der Dampfmaschine vom ökonomischen Standpunkte aus darzuthun suchte. Der grösseren Klarheit wegen wähle ich ein numerisches Beispiel und zwar das einer Dampfmaschine, die mit fünf Atmosphären Druck, also folglich bei einer Temperatur von 152° arbeitet, und werde zunächst voraussetzen, dass dieselbe, wie die meisten Hochdruckmaschinen, keinen Condensator besitze. Der Dampf tritt in den Cylinder im Sättigungszustande bei einer Temperatur von 152° ein, die Bildung eines jeden Kilogrammes Dampf fordert nach den Versuchen Regnault's eine Wärmemenge, welche durch die Zahl 653, vermindert um die Temperatur t des Wassers, mit welchem der Kessel gespeist wird, gegeben ist. Durch den Eintritt in den Cylinder hebt der Dampf den Kolben, bis die Communication mit dem Kessel unterbrochen wird, er expandirt sich und strömt endlich, wenn er nur noch den Druck einer Atmosphäre besitzt, in die Luft aus. Nimmt man an, dass der Dampf während der Expansion gesättigt bleibt, so beträgt die Endtemperatur 100° und jedes Kilogramm Dampf, welches den Cylinder verlässt, nimmt eine Wärmemenge von $637 - t$ Einheiten mit sich fort, die es abgiebt, wenn es wieder in den flüssigen Zustand und zwar in Wasser von der Temperatur t übergeht. Der Dampf lässt also von den $653 - t$ Wärmeeinheiten, die er absorbirt, um sich zu bilden, nur 16 in der Maschine. Diese 16 Einheiten verwandeln sich allein in Arbeit, der gesammte Rest wird unnütz in die Atmosphäre verstreut.

Wenn t z. B. nur 10° beträgt, so verwerthet man in der Dampfmaschine nur $^{16}/_{643}$, d. i. weniger als $^{1}/_{40}$ von der dem Kessel durch das

Brennmaterial gelieferten Wärme. Dieser Bruch, der den Namen „ökonomischer Coefficient“ erhalten mag, wächst etwas durch Anbringung eines Condensators, aber er bleibt immer sehr klein. Hat z. B. der Condensator eine Temperatur von 40° und expandirt sich der Dampf im Cylinder so weit, dass seine Spannung bis auf die des Condensators reducirt wird, das ist auf 55 mm, was in der Praxis wohl niemals vollkommen erreicht wird, so ist die Wärmemenge, welche ein Kilogramm Dampf dem Condensator zuführt, nur gleich

$$619 - 40 = 579 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Wenn ferner der Condensator mit dem Kesselwasser selbst gespeist wird, so erfordert jedes Kilogramm Dampf zu seiner Bildung nur

$$653 - 40 = 613 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

34 Wärmeeinheiten sind also verwerthet, und da der gesammte Wärmeaufwand nur 613 Einheiten beträgt, so erhebt sich der Werth des ökonomischen Coefficienten auf $^{34}/_{613}$, das ist ungefähr gleich $^{1}/_{18}$.

Der Condensator bietet also einen erheblichen Vortheil, aber die verwendete Wärme bleibt noch immer ausserordentlich gering gegenüber dem gesammten Wärmeverbrauch.

Nahezu mit denselben Worten hat Regnault eine Kritik der Dampfmaschine gegeben, die man allerorts wieder abgedruckt hat, durch dieselbe schien der wichtigste Motor unserer Industrie zu einem der ungeschicktesten Apparate gestempelt zu werden.

Befragen wir nun die Erfahrung. Die Abhandlung Hirn's, der ich schon in der vorigen Vorlesung wichtige Resultate entlehnt habe, wird uns die Grundlage zur Beantwortung geben. Man findet daselbst vier genügend übereinstimmende Versuchsreihen, die sich auf Dampfmaschinen beziehen, die nahezu identisch mit denjenigen sind, die wir eben betrachtet haben. Die Temperatur des Kessels betrug im Mittel bei diesen vier Versuchen 146°, die des Condensators 34°. Setzen wir vollkommene Expansion voraus, so ergiebt uns die eben angewendete Betrachtungsweise für den ökonomischen Coefficienten $^{34}/_{617}$, was näher an $^{1}/_{18}$ als an $^{1}/_{19}$ liegt. Dies würde mithin die oberste Grenze sein, die nie überschritten werden könnte und die wahrscheinlich bei den Versuchen niemals erreicht worden sein würde. Es ist jedoch der eigenthümliche Umstand eingetreten, dass die Maschinen Hirn's viel günstigere Resultate ergeben haben. Der Ueberschuss der vom Dampfe dem Kessel entnommenen über die dem Condensator zugeführten Wärme, d. i. der nützliche Aufwand derselben, betrug nie weniger als $^{1}/_{10}$ des Gesammtaufwandes, war einmal sogar $^{1}/_{6}$ und im Mittel $^{1}/_{8}$.

Der Widerspruch ist also fertig. Auf der einen Seite ergiebt eine Theorie, welche manchen Physikern wohl annehmbar erschien, unter den gegebenen Umständen für den ökonomischen Coëfficienten einer Maschine einen Werth, der wenig höher als $^{1}/_{19}$ ist, anderentheils führen Versuche, die sich auf Maschinen beziehen, die in der Technik verwendet werden, also auf Maschinen, die ohne Zweifel weit von der Vollkommenheit ent-

fernt sind, welche Apparate besitzen müssten, die zur Bestimmung dieses ökonomischen Coefficienten besonders hergestellt wären, auf einen Werth, der doppelt so gross ist, als der verlangte. Die gute Ausführung der Versuche ist gewährleistet durch den angenäherten Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme, den sie geliefert haben. Es muss sich also in irgend einem Theile der theoretischen Betrachtung ein Fehler finden.

Nun haben wir aber ohne jeden Beweis vorausgesetzt, dass der Dampf, welcher nach seiner Expansion den Cylinder verlässt und je nach Umständen in die Atmosphäre oder in den Condensator entweicht, gesättigter Dampf sei. Dies aber gestattet uns als einzige Grundlage unserer Berechnung die von Regnault bestimmte totale Verdampfungswärme zu verwenden. Die von Hirn beobachteten Thatsachen widerlegen diese ganz grundlose Annahme und lehren uns, dass die Erscheinung der Expansion nach viel complicirteren Gesetzen stattfindet, derart, dass ein viel grösserer Theil der insgesammt verausgabten Wärme nützlich verwerthet wird. Der Dampf kann also, während er sich expandirt, nicht gesättigt bleiben. Er kann sich noch weniger über den Sättigungspunkt erwärmen und sich am Ende der Ausdehnung im Zustande überhitzten Dampfes befinden, d. h. eine geringere elastische Kraft besitzen, als dem Maximum der Spannung für seine Temperatur entspricht, denn eine gegebene Menge überhitzten Dampfes würde in den Condensator oder in die Atmosphäre mehr Wärme überführen, als dieselbe Menge gesättigten Dampfes und der ökonomische Coefficient würde noch unter den durch die obige Betrachtung gefundenen Werth herabsinken.

Ausser diesen beiden eben verworfenen Annahmen ist nun nur noch die eine dritte möglich, dass nämlich der anfänglich gesättigte Dampf sich während seiner Expansion im Cylinder der Maschine condensirt und theilweise in den flüssigen Zustand zurückkehrt. Diese dritte Hypothese ist auch die richtige. Man kann zur Unterstützung dieser Schlussfolgerung eine tägliche Beobachtung der industriellen Praxis und Ergebnisse directer Versuche hinzufügen. Jedermann kennt die schädliche Anhäufung von Flüssigkeit, die im Innern des Cylinders einer Maschine stattfindet, wenn dieselbe nicht von einem Dampfmantel umgeben ist. Einer der hervorragendsten Civilingenieure Englands, Macquorn Rankine[1]), hat nachgewiesen, dass die hauptsächliche Ursache dieses Niederschlages in der Condensation zu suchen ist, welche die Expansion begleitet und nicht, wie man glaubte, in der zufälligen Ueberführung flüssigen Wassers aus dem Kessel in den Cylinder. Den directen experimentellen Beweis hat Hirn geliefert. Ein Kupfercylinder von 2 m Länge und 0,15 m Durchmesser war an seinen beiden Enden durch zwei vollkommen durchsichtige, ziemlich dicke Glasplatten geschlossen, welche gestatteten durch

---

[1]) Vollkommen gleichzeitig und unabhängig von Rankine, hat in Deutschland Clausius dieselbe Entdeckung gemacht. R.

seinen inneren Raum hindurch zu sehen; an diesem befanden sich zwei Röhrenaufsätze mit Hahnenverschluss, von welchen der eine mit dem Dampfkessel, der andere mit der atmosphärischen Luft in Verbindung stand. Zuerst wurde der Hahn, welcher mit der Atmosphäre communicirte, nur äusserst wenig geöffnet, man stellte dagegen vollständige Verbindung mit dem Kessel her. Der Dampf strömte ein, verjagte die Luft aus dem Apparat, erwärmte die Wände und füllte schliesslich den Raum aus, der Dampf verblieb dabei im gesättigten und trockenen Zustande. Der Cylinder war alsdann so durchsichtig, als ob er nur mit gewöhnlicher Luft gefüllt wäre. War dieser Zustand eingetreten, so öffnete man den Hahn, der die Verbindung mit der Atmosphäre herstellte; der Dampf entwich sehr rasch und dehnte sich von selbst aus. Im selbigen Augenblicke bildete sich im Innern des Cylinders eine Wolke, der Durchsichtigkeit folgte vollkommenste Undurchsichtigkeit und die Condensation, welche die Expansion begleitet, wurde so dem Beobachter sichtbar.

Ich brauche Ihnen kaum auseinanderzusetzen, dass diese Condensation das Verhältniss der Wärme, welche in der Dampfmaschine in Arbeit verwandelt wird, vermehrt. Jedes Kilogramm Dampf, welches aus dem Kessel in den Cylinder gelangt, fordert für seine Bildung die oben angegebene Wärmemenge, aber die Wärmemenge, welche der Dampf behält, wenn er in den Condensator oder die atmosphärische Luft ausströmt, wird vermindert um die latente Wärme, welche diejenige Dampfmenge verlassen hat, die bei der Expansion in den flüssigen Zustand übergegangen ist.

Es ist nicht nur gesättigter Dampf, der den Cylinder verlässt, es ist ein Gemenge von Dampf und flüssigem Wasser, und die in Arbeit umgewandelte Wärme ist folglich nicht mehr gleich der Differenz der gesammten Verdampfungswärme bei zwei verschiedenen Temperaturen, sondern gleich dieser Differenz vermehrt um einen erheblichen Bruchtheil der latenten Wärme. Die Condensation während der Expansion ist also der physikalische Vorgang, dem die Dampfmaschine den grössten Theil ihrer bewegenden Kraft verdankt (siehe Note 14).

III.

Betrachten wir jetzt die Heissluftmaschinen und sehen zu, wie viel von den Hoffnungen berechtigt ist, die man an ihre Erfindung knüpfte. Ohne Zweifel könnte man in einer solchen Maschine die gesammte Wärme in Arbeit verwandeln, wenn es sich in derselben überhaupt um nichts Anderes handelte, als darum, einen mit Gewicht belasteten Kolben zu heben und diesen dann in der Stellung zu belassen, in die man ihn gebracht hat. Die Industrie aber verlangt von der Maschine eine ganz andere Thätigkeit; sie verlangt eine stetige Thätigkeit, eine periodische

Bewegung, die sich so lange unaufhörlich wiederholt, als die Kraft der Wärme verwendet wird. Es ist z. B. nöthig, dass der Kolben einer Heissluftmaschine, nachdem er auf bestimmte Höhe gehoben worden ist, in seine ursprüngliche Stellung zurückkehre und dass die Aufeinanderfolge dieser beiden wechselnden Bewegungen unaufhörlich wiederholt werde. Aber die unter dem Kolben befindliche Luft setzt der niedergehenden Bewegung desselben einen Widerstand entgegen, der nur durch den Aufwand einer gewissen Kraftmenge überwunden werden kann; während die Luft sich aber verdichtet, erwärmt sie sich und diese Wärme, die sie entbindet, muss ihr entzogen werden, um den anfänglichen Zustand vollständig wieder herzustellen.

Wenn sich also auch in der ersten Periode des Ganges der Maschine die gesammte Wärme, die mitgetheilt worden ist, in Arbeit umsetzen kann, so wird in der zweiten Periode ein Theil der so producirten Arbeit dadurch verbraucht, dass Wärme in der Maschine selbst wieder hergestellt wird; nur der Rest der Arbeit ist ausserhalb disponibel.

Es gehört eine gründliche Auseinandersetzung dazu, um zu zeigen, dass wenn Alles compensirt wird, die Heissluftmaschine einen erheblichen Vorzug vor den anderen Maschinen behält; aber die geringe Grösse der inneren Arbeit eines Gases ermächtigt uns für jetzt keineswegs zuzustimmen. Versuchen wir diese Betrachtung zuerst an einem besonderen Beispiel, und zwar wählen wir dazu diejenige Maschine, deren Theorie die einfachste ist und die in der Praxis am meisten erprobt worden ist, es ist dies die Maschine von Robert Stirling, deren Erfindung und Anwendung bis zum Jahre 1816 zurückgeht.

In dieser Maschine wird die Luft zuerst bei constantem Volumen erwärmt, hierauf dehnt sie sich bei unveränderter Temperatur aus, wird alsdann auf die ursprüngliche Temperatur zurückgeführt, während sie ihr neues Volumen beibehält, und schliesslich ohne Temperaturänderung auf ihr Anfangsvolumen gebracht. Die Ausdehnung vollzieht sich bei einer viel höheren Temperatur und mithin bei einem viel höheren Drucke, als die Zusammendrückung; die durch die erstere erzeugte Arbeit ist grösser, als die durch letztere absorbirte Arbeit, und der Ueberschuss kann eine beliebige äussere Verwendung finden.

Stellen wir diese aufeinander folgenden Vorgänge durch eine geometrische Construction dar. Es sei OA (Fig. 4) das Volumen der Gewichtseinheit Gas bei der Anfangstemperatur t_0 und es sei die Ordinate AM gleich dem entsprechenden Drucke p_0. Die Luft wird zuerst, ohne dass sich ihr Volumen ändert, von der Temperatur t_0 auf die Temperatur t_1 gebracht, wozu eine Wärmemenge

$$c_v (t_1 - t_0)$$

nöthig ist, wenn c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bezeichnet. Während dieses Vorganges steigt der Druck und wird gleich p_1, d. h. in unserer Figur gleich der Ordinate AP. Aber das Volumen bleibt unveränderlich, es wird also keine Arbeit geleistet. Es ist nur nöthig,

dass der auf den Kolben ausgeübte Druck von p_0 auf p_1 wachse, damit dieser unbeweglich bleibe. Hierauf wird die Last des Kolbens allmählich vermindert, die Luft dehnt sich aus ohne ihre Temperatur zu ändern und gelangt vom Volumen v_0 auf das Volumen v_1, welches durch die Abscisse AB dargestellt wird. Die Temperatur bleibt constant, das Volumen der Luft ändert sich umgekehrt proportional dem Drucke und der Bogen PQ, der einer gleichseitigen Hyperbel angehört, stellt das Gesetz dieser Aenderung dar; die letzte Ordinate BQ misst den Enddruck. Es wird eine äussere Arbeit geleistet, die in der Figur durch die Fläche $APQB$ dargestellt wird, welche zwischen dem hyperbolischen Bogen PQ, der Abscissenaxe und den beiden Ordinaten AP und BQ liegt. Aber in derselben Zeit muss man, um die Abkühlung zu verhüten, welche die Ausdehnung hervorzurufen strebt, der Luft eine Wärmemenge zuführen, welche das Aequivalent der durch die Fläche $APQB$ dargestellten äusseren Arbeit ist. In einer dritten Operation führt man das Gas auf die Anfangstemperatur t_0 zurück, ohne dass sich das Volumen ändert. Der Druck wird somit von BQ auf BN zurückgeführt, ohne dass weder eine Ausgabe noch eine Entwickelung von Arbeit stattfindet, man entzieht also der Luft eine Wärmemenge, die ausdrückbar ist durch:

Fig. 4.

$$c_v\,(t_1 - t_0),$$

wenn man annimmt, wie es äusserst wahrscheinlich ist, dass die specifische Wärme der Luft bei constantem Volumen unabhängig von der Dichte ist. In einer vierten und letzten Periode endlich comprimirt man das Gas, während man seine Temperatur constant erhält, bis sein Volumen den Werth v_0 angenommen hat. Hierfür ist ein Aufwand von Arbeit und eine Entziehung von Wärme nöthig. Der Hyperbelbogen MN stellt die Beziehung zwischen Volumen und Druck dar, während die Temperatur unveränderlich ist; die Fläche $ABNM$ ist der Ausdruck des Arbeitsaufwandes; die entbundene Wärme q' hat genau diesen Aufwand zum mechanischen Aequivalente.

Schliesslich empfängt also das Gas in den beiden ersten Operationen eine Wärmemenge gleich

$$c_v\,(t_1 - t_0) + q$$

und entwickelt eine äussere Arbeit, welche geometrisch durch die Fläche $APQB$ dargestellt wird. In den beiden folgenden Operationen giebt das Gas eine Wärmemenge ab, gleich

$$c_v\,(t_1 - t_0) + q'$$

und erfordert den Aufwand einer Arbeitsmenge, der geometrisch durch

die Fläche *ABNM* dargestellt wird. Es wird also gleichzeitig eine Wärmemenge $q - q'$ verbraucht und dafür eine disponible Arbeitsmenge producirt, welche durch die Fläche *MPQN*, d. h. durch die Differenz zwischen *APQB* und *ABNM* dargestellt wird; ausserdem wird die Wärmemenge

$$c_v (t_1 - t_0) + q'$$

von einem warmen Körper auf einen kälteren übertragen. Der nützliche Aufwand von Wärme ist also einfach $q - q'$, während der Totalaufwand $c_v (t_1 - t_0) + q$ und der nicht nützliche Aufwand $c_v (t_1 - t_0) + q'$ zu sein scheint.

Bei einiger Aufmerksamkeit kann man aber leicht einsehen, dass der letzte Theil der Schlussfolgerung nicht genau ist und dass nur die Wärmemenge q' unnöthig verausgabt wird und für immer für die Unterhaltung der bewegenden Kraft der Maschine verloren ist.

Die Wärmemenge $c_v (t_1 - t_0)$, welche das Gas in der dritten Periode des Vorganges abgiebt, während es sich von t_1 auf t_0 abkühlt ohne sein Volumen zu ändern, kann vollständig verwendet werden, um die Temperatur t_0 einer anderen Gasmasse, welche gleich der Gewichtseinheit ist, auf die Temperatur t_1 zu erwärmen; diese Gasmasse wird dadurch vorbereitet, um eine Arbeit ohne Temperaturänderung zu leisten, und wenn diese zweite Gasmasse sich auf ihrem Wege abkühlt, so kann die Wärme welche diese abgiebt, dazu dienen, die erste Gasmenge von t_0 auf t_1 zurückzuführen u. s. w. Durch diese Anordnung wandert die Wärmemenge $c_v (t_1 - t_0)$ von der einen auf die andere der beiden Gasmassen, die zu dem stetigen Gange der Maschine erforderlich sind. Da man sich eine vollkommene Maschine vorstellen kann, in der sich diese Wanderung ohne Verlust vollzieht, so nimmt thatsächlich diese Wärmemenge nicht Antheil an der nützlichen oder unnützlichen Ausgabe von Wärme; sie ist in jeder Periode vollständig disponibel. Anders verhält es sich mit der Wärmemenge q', welche das Gas verlässt, während dasselbe bei constanter Temperatur comprimirt wird. Da sie vollständig in einem Abkühlungsapparate angehäuft wird, dessen Temperatur t_0 ist, so kann man sie nicht mehr verwenden, um das Gas über diese Temperatur zu erhöhen, noch dazu, die Temperatur desselben während der Ausdehnungsperiode auf t_1 zu erhalten. Sie kann ohne Zweifel dazu dienen, eine andere Maschine zu bewegen, in welcher die höchste Temperatur, welche dem Gase mitgetheilt wird, t_0 nicht überschreitet, aber für den Gang der ersten ist sie von durchaus keinem Nutzen mehr. Man muss sagen, dass sie als reiner Verlust verausgabt wird, während sich die Wärmemenge $q - q'$ in Arbeit umsetzt.

Es ist also:

$$\frac{q - q'}{q}$$

das Verhältniss der nützlichen Wärmeausgabe zur totalen (siehe Note 15).

Die Grössen q und q' sind leicht zu ermitteln, da sie Arbeitsgrössen als mechanische Aequivalente haben, die geometrisch durch die Flächen $APQB$ und $AMNB$ dargestellt sind. Hieraus folgt, wenn man immer mit J das mechanische Aequivalent der Wärme bezeichnet:

$$J\,q = \text{Fläche } (APQB)$$
$$J\,q' = \text{Fläche } (AMNB)$$
$$\frac{q - q'}{q} = \frac{\text{Fläche } (APQB) - \text{Fläche } (AMNB)}{\text{Fläche } (APQB)}.$$

Was die Bestimmung der hyperbolischen Flächen betrifft, so ist dies eine der einfachsten Aufgaben der Integralrechnung. Man hat, wenn man die bekannten Formeln anwendet:

$$\text{Fläche } (APQB) = p_1\, v_0 \,.\, log\ nat \frac{v_1}{v_0},$$
$$\text{Fläche } (AMNB) = p_0\, v_0 \,.\, log\ nat \frac{v_1}{v_0}.$$

Nun sind aber p_1 und p_0 die Drücke derselben Gasmasse bei demselben Volumen v_0, bei den Temperaturen t_1 und t_0. Man hat, wenn α den Ausdehnungscoefficienten bezeichnet,

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{1 + \alpha \,.\, t_1}{1 + \alpha \,.\, t_0}.$$

Man erhält also endlich:

$$\frac{q - q_1}{q} = \frac{p_1 - p_0}{p_1} = \frac{\alpha\,(t_1 - t_0)}{1 + \alpha\, t_1}$$

und das ist eine Formel von bemerkenswerther Einfachheit, welche unmittelbar den ökonomischen Coefficienten einer Maschine des beschriebenen Systems zu berechnen gestattet, vorausgesetzt, dass man die beiden Grenztemperaturen kennt, zwischen denen dieselbe arbeitet. Es ist ausserdem vollkommen klar, dass dieser theoretische Coefficient ein Maximalwerth ist, hinter welchem der thatsächliche Coefficient stets erheblich zurückbleiben wird. Setzen wir nun eine Gasmaschine voraus, welche zwischen denselben Temperaturgrenzen thätig ist, als die Maschine Hirn's, so ergiebt vorstehende Formel, wenn man hierin $t_1 = 146^0$, $t_0 = 34^0$, $\alpha = \frac{1}{273}$ setzt, für den grössten möglichen Werth des Verhältnisses der nützlichen Wärmeausgabe zur totalen $\frac{112}{419}$, d. h. etwas weniger als $\frac{2}{7}$. Diese Zahl ist nicht so erheblich grösser als $\frac{1}{8}$, welche Hirn für eine gewöhnliche Dampfmaschine gegeben hat, dass man daraus schliessen könnte, dass die eine Maschine erhebliche Vorzüge vor der anderen besässe. Es würde nicht staunlich sein, wenn die Unvollkommenheiten

einer Gasmaschine, die zwischen 146° und 34° thätig wäre, den nützlichen Arbeitsaufwand der Wärme auf 1/8 des totalen Aufwandes herabdrückte. Die Ueberlegenheit, die man gewöhnlich der Gasmaschine zugeschrieben hat, wird also durch diese erste Untersuchung keineswegs gerechtfertigt.

IV.

Aber man kann weiter gehen und feststellen, dass vom ökonomischen Standpunkte aus alle Maschinen, wenn sie zwischen denselben Temperaturen thätig sind, denselben Werth ergeben. Wenn man eine Maschine irgend eines Systemes ebenso untersucht, wie wir eben die von Robert Stirling untersucht haben, so erkennt man:

1) dass in irgend einer gegebenen Maschine das Verhältniss des nützlichen Aufwandes zum totalen Wärmeaufwande dann ein Maximum ist, wenn keine Wärmemenge verwendet wird, die Temperatur des Gases zu ändern, oder wenn wenigstens diese erforderliche Wärmemenge eine begrenzte Menge ist, welche die Maschine nicht verlässt und immer aufs Neue zu demselben Zwecke verwendet wird.

2) Dass in diesem Falle das Maximalverhältniss durch den Bruch

$$\frac{\alpha\,(t_1 - t_0)}{1 + \alpha\,t}$$

dargestellt wird, wenn t_1 und t_0 die höchste und niedrigste Temperatur bezeichnen, die im Gange der Maschine vorkommen (siehe Note 16).

Man kann diesem Ausdrucke eine bemerkenswerthe Deutung geben, wenn man Zähler und Nenner des Bruches durch den Ausdehnungscoefficienten α dividirt. Er erhält dann die Form

$$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{\alpha} + t_1},$$

die man auch schreiben kann

$$\frac{T_1 - T_0}{T_1},$$

wenn man allgemein

$$T = \frac{1}{\alpha} + t$$

setzt, d. h. die Temperatur zählt, indem man von $-\frac{1}{\alpha}$ oder -273^0 ausgeht. Aber was ist diese Temperatur, die, wenn sie an Stelle des gewöhnlichen Nullpunktes zum Ausgange der Temperatur gewählt wird,

den Ausdruck des ökonomischen Coefficienten der Gasmaschinen derartig vereinfacht? Es wäre dies diejenige Temperatur, auf welche man ein Gas abkühlen müsste, damit, wenn das Volumen constant erhalten würde, sein Druck den Werth Null annähme. Es ist dies diejenige Temperatur, bei welcher die Moleküle, während sie ihre ursprüngliche Distanz beibehalten, die sie bei gewöhnlicher Temperatur besitzen, absolut unbeweglich geworden wären, d. h. nicht mehr auf äussere Körper durch ihre stetigen Stösse wirken, also aufhören würden, den mechanischen Effect hervorzubringen, den wir Druck nennen. Mit einem Worte, es ist dies die Temperatur bei welcher die Summe der lebendigen Kräfte Null sein würde. Die Ausdrücke lebendige Kraft und Wärme sind aber für uns gleichbedeutend geworden und wir können sagen, ohne den festen Boden der Thatsachen zu verlassen, dass die Temperatur — 273° der absolute Nullpunkt der Wärme sei.

Man hatte sich auf verschiedene Weise bemüht, denselben zu bestimmen, und in einer gewissen Epoche glaubte man, dass er von allen beobachtbaren Temperaturen unendlich weit entfernt sei. Von diesem Ausgangspunkte aus gezählt führen die Temperaturen natürlich den Namen „absolute Temperaturen". Mit Hülfe dieser Definition lässt sich der allgemeine Satz, welcher die Theorie aller Heissluftmaschinen umfasst, folgendermaassen aussprechen:

„In allen Heissluftmaschinen, in welcher Weise dieselben auch thätig sein mögen, wenn nur kein Theil der Wärme unnütz zur Temperaturerhöhung des Gases verbraucht wird, ist das Verhältniss des nützlichen Wärmeaufwandes zum totalen gleich der Differenz der absoluten Temperaturen, zwischen denen die Maschine arbeitet, getheilt durch die grössere dieser Temperaturen" (siehe Note 17).

Macht Ihnen die Einfachheit dieses Ausdruckes nicht den Eindruck, als ob wir vor einem neuen Naturgesetze ständen? Erscheint es Ihnen nicht wahrscheinlich, dass der Ausdruck $\frac{T_1 - T_0}{T_1}$ immer das Verhältniss des nützlichen zum totalen Aufwande in einer Wärmemaschine bezeichnet? welches auch die Erscheinungen sein mögen, die sich in derselben vollziehen, und welches auch die Körper sein mögen, die man als Vermittler der Umwandlung von Wärme in Arbeit verwendet.

In der That, wollte man diesem Verhältnisse bei zwei verschiedenen Maschinen, die zwischen denselben Temperaturgrenzen arbeiten, zwei verschiedene Werthe zuschreiben, so wäre dies ziemlich ebenso unmöglich, als wenn man dem mechanischen Aequivalente der Wärme zwei verschiedene Werthe zuschreiben wollte.

Beachten wir zunächst, dass in einer Wärmemaschine der Ueberschuss des totalen Wärmeaufwandes über den nützlichen derjenige Theil von der der Feuerung entnommenen Wärme ist, welcher durch die Thätigkeit der Maschine auf einen kälteren Körper übertragen wird, und so für immer für die Maschine verloren ist. Wenn die Maschine

umkehrbar ist, und nothwendiger Weise müssen dies alle Maschinen sein, die auf Ausdehnung oder Zustandsänderung beruhen, so wird dieselbe, wenn sie sich durch Anwendung einer äusseren bewegenden Kraft in entgegengesetztem Sinne als gewöhnlich bewegt, Wärme einem kälteren Körper entnehmen und sie auf einen heissen Körper übertragen; in diesem häuft sie dann auch alle Wärme an, die sie in ihrem Inneren erzeugt, während sie gleichzeitig Arbeit consumirt.

Das Verhältniss der geschaffenen Wärmemenge zur gesammten Wärmemenge, welche dem heissen Körper zugeführt wird, ist genau gleich dem Verhältniss der nützlichen Wärmeausgabe zur totalen Ausgabe bei dem gewöhnlichen Gange der Maschine.

Setzen wir jetzt aber einmal voraus, dass das Verhältniss, um das es sich handelt, in zwei verschiedenen Maschinen zwei verschiedene Werthe habe. Es ist nicht schwer, sich diese beiden Maschinen derart verbunden zu denken, dass diejenige Maschine, in der dieses Verhältniss den grösseren Werth hat, die andere Maschine in einem ihrem gewöhnlichen Gange entgegengesetzten Sinne in Bewegung setze und dass die ganze durch die Wirkung der Wärme in der ersten entwickelte Arbeit vollständig aufgebraucht werde, die zweite in Gang zu setzen. Die Thätigkeit dieser beiden Maschinen würde, einmal eingeleitet, sich ins Unendliche erhalten, ohne dass ein Wärmeaufwand oder ein Aufwand von Arbeit nöthig wäre, da alle in der ersten Maschine consumirte Wärme unaufhörlich in der zweiten wieder erzeugt würde.

Es sei H die in der einen Maschine consumirte und in der anderen in derselben Zeit wieder geschaffene Wärmemenge, R' und R'' das Verhältniss des nützlichen Wärmeaufwandes zum totalen in der ersten und in der zweiten Maschine, so würde dann nach unserer Voraussetzung

$$R' > R''$$

sein müssen.

Während die erste Maschine die Wärmemenge H zur Erhaltung ihrer Bewegung consumirt, überträgt sie von einer Wärmequelle, deren Temperatur t_1 ist, eine Wärmemenge $\frac{H}{R} - H$ auf den Abkühlungsapparat, dessen Temperatur t_0 ist; in derselben Zeit wird die zweite Maschine eine Wärmemenge H wiederherstellen und eine Wärmemenge $\frac{H}{R''} - H$ von dem Abkühlungsapparate nach der Wärmequelle übertragen. Das endliche Resultat des Zusammenwirkens beider Maschinen würde sein, dass von einem kalten auf einen heissen Körper die Wärmemenge $\frac{H}{R''} - \frac{H}{R'}$, ohne irgend welchen Aufwand anderer Art übertragen worden wäre. Wenn dieses Resultat nicht ein Widerspruch ist, vergleichbar mit dem der Herstellung eines Perpetuum mobile, so ist es doch jedenfalls ein directer Widerspruch mit dem allgemeinsten Gesetze,

das uns das Studium der Wärme gelehrt hat, und er ist wohl ausreichend, um die Hypothese, die uns auf diesen Schluss geführt hat, für unzulässig zu erklären.

Die Tendenz der Wärme, von einem Körper in den anderen überzugehen, ist in der That so zu sagen in der Definition des Begriffes „Ungleichheit der Temperatur“ begründet; von zwei Temperaturen ist die desjenigen Körpers die höhere, welcher Wärme abgiebt, und die Temperatur desjenigen Körpers, welcher Wärme aufnimmt, wird die niedrigere genannt. So lange keine Theorie mit Bestimmtheit die Verhältnisse definirt, die wir mit dem Namen „Temperatur“ bezeichnen sollen, so findet man keinen entscheidenden Grund, warum die Reihenfolge der Temperaturen eine einzige sein soll, und man hält es für vielleicht nicht unmöglich, dass Körper, welche unter einander keine Wärme austauschen, und daher gleiche Temperatur zu haben scheinen, wenn sie in eine bestimmte Beziehung zu einander versetzt werden, Wärme austauschen und sich verhalten als ob sie verschiedene Temperatur besässen, dass es also nur darauf ankommt, dass man, ohne den Zustand der Körper zu ändern, ihre Wechselbeziehungen passend verändere.

Die Erfahrung spricht sich jedoch stets auf das Entschiedenste gegen diese Voraussetzung aus, sie hat immer gezeigt, dass die Gleichheit oder Ungleichheit der Temperatur eine absolute Thatsache ist, unabhängig von dem experimentellen Vorgange, durch den man dieselbe nachweist. Sind z. B. Temperaturen durch Leitung als gleiche erkannt worden, so sind sie auch gleich in dem Vorgange der Strahlung. Es ist selbst nach den äussersten Fortschritten der Theorie nicht möglich, eine Erklärung dieses Gesetzes zu geben (siehe Note 18). Es genügt, dass alle Thatsachen uns berechtigen, hierin von jetzt ab ein absolutes Princip zu erkennen.

Fourier hat auf diesen Grundsatz seine Theorie der strahlenden Wärme und des Gleichgewichtes der Temperaturbewegungen gegründet, und wenn nach Entdeckung der Verschiedenheit der Wärmestrahlung und der elektiven Absorption, welche die meisten Körper ausüben, die Theorie Fourier's ungenügend geworden ist und es daher für Manche scheinen könnte, als sei dieses Princip zweifelhaft geworden, so müssen heutzutage nach den bewundernswürdigen Entdeckungen, auf welche Kirchhoff durch eine neue Anwendung desselben Principes geführt worden ist, alle diese Zweifel schwinden.

Man nimmt durchaus nichts Hypothetisches an und man stützt sich auf die bestimmtesten Erfahrungsthatsachen, wenn man folgende beiden Sätze aufstellt.

Erstens ist es unmöglich, dass Wärme von einem warmen auf einen kalten Körper übergeht, ohne dass sich in derselben Zeit ein Phänomen vollzieht, welches als die Ursache dieses Ueberganges, welcher der natürlichen Tendenz der Wärme entgegengesetzt ist, angesehen werden kann. Im Besonderen kann keine Maschine, in der man weder Wärme

noch Arbeit verausgabt, irgend eine Erscheinung dieser Art bewerkstelligen.

Zweitens folgt nothwendiger Weise aus diesem ersten Gesetze, dass das Verhältniss der nützlichen zur totalen Wärmeausgabe in einer Maschine, die sich auf wechselnde Aenderung des Volumens oder des Aggregatzustandes gründet, unabhängig von der Beschaffenheit dieser Körper und einzig durch die Temperaturextreme bestimmt ist, zwischen denen die Maschine thätig ist, vorausgesetzt, dass nicht Wärme dazu verwendet wird, um lediglich Temperaturänderungen hervorzubringen. Die Formel

$$\frac{T_1 - T_0}{T_1},$$

die sich unmittelbar für Heissluftmaschinen ergeben hat, gilt mithin für jede Maschine. Sie zeigt uns sofort, dass wenn eine Maschine einer anderen vom ökonomischen Gesichtspunkte aus überlegen ist, dies nicht davon herrührt, dass der Körper, welcher zur Uebertragung der Wärme und ihrer Umsetzung in Arbeit dient, diese oder jene Eigenschaft besitzt, welche veranlasst, dass in einer einzigen und bestimmten Operation sich eine grössere oder geringere Wärmemenge in Arbeit umsetzt. Den einzigen Vorzug, den die Ersetzung eines Körpers durch einen anderen darbieten kann, ist der, dass man zwischen weiteren Temperaturgrenzen operiren kann.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Ueberlegenheit der Heissluftmaschine über die Dampfmaschine ersichtlich. Man kann nicht daran denken, die Temperatur eines Dampfkessels erheblich über 150° bis 160° zu erwärmen, da man wegen des ausserordentlich raschen Anwachsens der Spannung, das man beobachtet, wenn man diese Grenze überschreitet, den Apparaten eine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit geben müsste. Da es dagegen nicht viel weniger als einer Temperaturerhöhung von 273 Graden bedarf, um den Druck eines Gases um eine Atmosphäre zu erhöhen, so erkennt man, welche enormen Temperaturgrenzen man bei einer Heissluftmaschine zulassen könnte, ohne ihren Wandungen eine grössere Festigkeit geben zu müssen, als diejenige ist, welche Dampfmaschinen gewöhnlich bei hohem Drucke besitzen.

Wir hätten also hier die Möglichkeit grössere ökonomische Vorzüge zu erzielen, wenn man nicht ebenso rasch durch eine praktische Unzulänglichkeit gehindert wäre; es ist dies die Oxydation und die damit Hand in Hand gehende ungemein rasche Zerstörung aller Metalltheile, die sich in steter Berührung mit sehr erhitzter Luft befinden. Die Anwendung überhitzten Wasserdampfes scheint diese Nachtheile verschwinden zu lassen, ohne wesentlich die eigenthümlichen Vorzüge der Gasmaschine abzuschwächen. Ueberhitzter Wasserdampf ist in der That ein wirkliches Gas, sein Druck nimmt mit steigender Temperatur in der Nähe des Sättigungspunktes ohne Zweifel rascher zu, als der Druck der Luft, aber alle seine thermischen und mechanischen Eigenschaften stimmen

immer mehr mit denjenigen der Luft überein, je höher seine Temperatur steigt.

Man kann daher glauben, dass dieser besonderen Art von Maschinen, in welcher sich die Vorzüge der Heissluftmaschinen mit denjenigen der Dampfmaschinen vereinigt finden, die Zukunft gehört.

Die Maschinen mit Dampf zweier Flüssigkeiten, von welchen schon seit einigen Jahren viel die Rede ist, haben den Zweck, die mechanische Ausbeute der Wasserdampfmaschinen durch Erniedrigung der unteren Temperaturgrenze, bei welcher die Maschine noch nützlich thätig ist, zu vermehren. Der Wasserdampf, der im Condensator den flüssigen Zustand wieder annimmt, erhitzt eine leicht flüchtige Flüssigkeit, wie Aether, Chloroform, und verdampft dieselbe. Der neue Dampf setzt eine zweite Maschine in Thätigkeit. Dadurch war es möglich, die Temperatur des Condensators in nützlicher Weise unter die Grenzen herabsteigen zu lassen, welche sonst für Condensatoren von Wasserdampfmaschinen zulässig sind. Bei dieser Einrichtung wird also ein Anwachsen der bewegenden Kraft durch Erniedrigung der in unserer Formel durch T_0 bezeichneten unteren Temperatur herbeigeführt; aber es ist ersichtlich, dass dieser Gewinn nicht mit dem vergleichbar ist, den man in einer Dampfmaschine mit überhitztem Dampfe durch das Steigen der oberen Temperatur, die wir mit T_1 bezeichnet haben, erwarten darf.

V.

Es giebt noch eine dritte Art von Apparaten, die man unter die Wärmemaschinen zählen kann, wenngleich sie scheinbar vollkommen von der Heissluft- und Dampfmaschine verschieden ist, das sind die elektromagnetischen Maschinen, und trotz des geringen Erfolges, den diese Maschinen bis jetzt in der Technik gefunden haben, so würde ich glauben, dass in diesen Vorlesungen eine erhebliche Lücke geblieben wäre, wenn ich mich nicht bemühen wollte, ihre mechanische Leistungsfähigkeit und ihren ökonomischen Werth zu bestimmen.

Es giebt ausserdem vom Standpunkte der reinen Wissenschaft aus kaum eine an interessanten und neuen Anschauungen fruchtreichere Untersuchung als die Theorie der elektromagnetischen Maschinen, und deshalb werde ich denselben wenigstens die gleiche Zeit widmen, als der Vergleichung der Dampf- und der Heissluftmaschine, wenn auch die praktische Wichtigkeit dieser beiden Arten von Apparaten in keinem Verhältniss zu einander steht.

Wenn man untergeordnete Verschiedenheiten vernachlässigt, so lassen sich alle elektromagnetischen Maschinen in zwei Classen eintheilen, es sind dies die oscillirenden und die rotirenden Maschinen. In den oscillirenden Maschinen zieht eine feststehende Drahtspirale oder ein Elektromagnet, sobald er vom Strom in passender Richtung durchlaufen

wird, entweder eine andere Drahtspirale, einen Elektromagneten, einen magnetischen Stahlstab, oder ein Stück weichen Eisens an. Sobald sich das bewegliche Stück der Berührung mit dem festen nähert, wird durch den Gang der Maschine ein Umschalter in Thätigkeit gesetzt, durch welchen die Anziehung in Abstossung umgesetzt oder durch die Anziehung eines entgegengesetzt gelegenen Stückes ersetzt wird. Die Bewegungsrichtung wird so in die entgegengesetzte verkehrt und diese Aenderungen wiederholen sich ohne Unterbrechung. Man kann diese Bewegungen ebenso verwenden, wie den Hin- und Hergang des Kolbens einer Dampfmaschine.

Bei den rotirenden Maschinen sind die festen und beweglichen Stücke in den Radien zweier concentrischer Kreise oder Räder angeordnet; der Durchgang des Stromes lässt das bewegliche Rad einer stabilen Gleichgewichtslage zustreben, aber im Augenblicke, in welchem diese erreicht ist, ändert die Wirkung des Commutators die Richtung der thätigen Kräfte und die rotirende Bewegung setzt sich ins Unbestimmte fort. Sie kann ebenso verwendet werden, wie jede Rotationsbewegung, die von irgend einer mechanischen Kraft herrührt. In beiden Fällen ist das Princip der Construction und der Ursprung der Kraft derselbe. Jederzeit suchen die gegenseitigen Wirkungen von Strömen oder Magneten einen Zustand stabilen Gleichgewichtes herbeizuführen, und eine physikalische Aenderung, welche das System in dem Augenblicke erleidet, in welchem diesem Streben genügt ist, bedingt die Fortsetzung der Bewegung. Was aber ist der mechanische Ausdruck dieser Gesammtheit von Erscheinungen?

Betrachten wir zuerst den Fall, dass die Maschine, trotz des Durchganges des Stromes durch ein festes Hinderniss in Ruhe erhalten werde. Die elektromotorische Volta'sche Kette und die Maschine bilden alsdann ein festes System, in welchem sich zwei verschiedene Arten von Vorgängen gleichzeitig vollziehen. In der Kette geht in einer bestimmten Zeit eine bestimmte Menge chemischer Wirkung vor sich, gleichzeitig wird in allen Leitern, die der Strom durchläuft, Wärme entwickelt, und so lange als die Maschine nicht im Gange ist, beschränkt sich Alles auf diese beiden Erscheinungen. In der Kette entfalten chemische Kräfte ihre Wirkungen, Atome gehorchen ihren Affinitäten und gehen von einem bestimmten Zustande in einen anderen über, in dem ihren Affinitäten Genüge geleistet ist und setzen sich ins Gleichgewicht. Aus der Definition der mechanischen Arbeit folgt, dass die in dieser Reihe von Aenderungen geleistete Arbeit eine positive ist. In dem System von Leitern, welches der Strom durchläuft, entwickelt sich eine bestimmte Menge der besonderen lebendigen Kraft, die uns als lebendige Kraft unmerklich ist, und die wir gewöhnlich Wärme nennen. Nothwendiger Weise muss eine Aequivalenzbeziehung zwischen der Arbeit der chemischen Kräfte und der gleichzeitig in den Leitern ausserhalb der Kette und der in der Kette selbst entbundenen Wärme bestehen. Einer ge-

gebenen Summe chemischer Wirkungen bestimmter Art muss die Entwickelung einer constanten Wärmemenge entsprechen, wie auch die Kette und der Stromkreis beschaffen sein mag, in welchen sich diese beiden Vorgänge gleichzeitig vollziehen.

Diese theoretische Schlussfolgerung ist durch einen bemerkenswerthen Versuch Favre's[1] bestätigt worden. Er bediente sich eines Calorimeters besonderer Art, welches eigentlich nichts Anderes war, als ein riesiges Quecksilberthermometer, dessen Gefäss zwei Höhlungen enthielt, in welche man Körper von erheblichem Volumen einbringen konnte. Favre hat folgende Reihe von Bestimmungen ausgeführt. Zuerst brachte er in eine der Höhlungen des Gefässes ein einfaches galvanisches Element, welches durch einen Zink- und einen Platinstreifen gebildet wurde, die in gesäuertes Wasser tauchten und unter sich durch einen sehr starken und sehr kurzen Kupferdraht verbunden waren. Er bestimmte die Wärmemenge, die durch die Auflösung von 66 Grm., d. h. von einem Aequivalente Zink[2] entbunden wurden, und das Mittel von mehreren gut übereinstimmenden Versuchen ergab, dass diese Wärmemenge im Stande ist, ein Wasserquantum von 37 360 Grm. um einen Grad zu erwärmen. Alsdann ersetzte er den dicken Kupferdraht, der ihm bei diesem Experimente zum Schliessen des Stromes gedient hatte, durch einen dünnen Draht von erheblicher Länge, der in eine Spirale gewunden war. Die durch die Auflösung einer bestimmten Quantität Zink im Elemente entwickelte Wärmemenge ergab sich viel kleiner und die Verminderung war um so stärker, je dünner und länger der äussere Draht war. Der Draht selbst erhitzte sich erheblich, und als man diesen in die andere Höhlung des Calorimeters einbrachte, so dass man die gesammte gleichzeitig im Elemente und im Stromkreise entbundene Wärme maass, so ergab sich die Summe dieser Wärmemenge genau gleich der im ersten Experimente gefundenen Menge. Die Auflösung von 66 Grm. Zink erzeugte wieder 37 360 Wärmeeinheiten. Auf die verschiedenste Weise verändert, mit Leitern und mit Elementen der verschiedensten Arten von Ketten führte das Experiment immer zu demselben Endresultate, so dass in allen Fällen, in welchen die Stromwirkung keine äussere Arbeit hervorbrachte, die im gesammten Stromkreise entbundene Wärme und die Arbeit der Affinitäten als einander vollkommen äquivalent angesehen werden kann.

Ist nun die Maschine in Bewegung, so entwickelt sich ausserhalb des Leiterkreises lebendige Kraft, oder es wird Arbeit geleistet, z. B. ein bestimmtes Gewicht auf eine gewisse Höhe erhoben. Bliebe die im

---

[1]) Schon 10 Jahre vor Favre sind dieselben Resultate auf experimentellem Wege von Joule gefunden und publicirt worden. Man sehe hierüber die erste Abhandlung Joule's vom Jahre 1843: Ueber die erwärmenden Wirkungen der Magneto-Elektricität und über den mechanischen Werth der Wärme. Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent, Deutsch von Spengel. R.

[2]) Jetzt benutzt man die Zahl 65,2 als chemisches Aequivalent des Zinkes. R.

Stromkreise entwickelte Wärme dieselbe, so würde eine gleiche Menge Arbeit chemischer Kräfte einmal in der Kette eine gewisse Wärmemenge als Aequivalent besitzen, und im anderen Falle dieselbe Wärmemenge, vermehrt um eine gewisse mechanische Arbeit, was sichtlich unmöglich ist. Mithin muss, wenn durch die Stromwirkung in irgend einem Systeme von Spiralen oder Elektromagneten eine äussere Arbeit entwickelt wird, eine Verminderung der Wärmemenge eintreten, welche eine gegebene Menge chemischer Wirkungen im ganzen Stromkreise entbindet und diese Verminderung muss genau das Aequivalent der producirten Arbeit sein. Die Erfahrung hat diese Schlussfolgerung bestätigt. Im zweiten Hohlraume seines Calorimeters hat Favre den Leitungsdraht der vorhergehenden Versuche durch eine sehr kleine elektromagnetische Maschine ersetzt, die durch einen Mechanismus, den näher zu beschreiben unnöthig ist, eine Gewichtserhebung hervorbrachte. Unter diesen neuen Bedingungen wurden durch die Auflösung von 66 Grm. Zink weniger als 37 360 Wärmeeinheiten entbunden, und die beobachtete Differenz stand in constantem Verhältnisse zur Arbeit der Maschine (siehe Anmerkung 19 am Schlusse dieser Vorlesungen).

Jeder verschwundenen Wärmeeinheit entsprach eine äussere Arbeit von 443 Einheiten. Der Unterschied zwischen dieser Zahl und dem mechanischen Aequivalente der Wärme, welches Joule bestimmt hat, oder welches man aus den Eigenschaften der Gase herleitet, überschreitet nicht die Grenzen des Einflusses, den man rechtmässiger Weise den Beobachtungsfehlern zuschreiben kann.

VI.

Es findet also in einer elektromagnetischen Maschine, sobald sie eine mechanische Arbeit hervorbringt, thatsächlich ein Wärmeverlust statt; mit gutem Rechte habe ich daher soeben Maschinen dieser Art unter die Wärmemaschinen gerechnet. Ihre mechanische Kraft ist eine theilweise Umsetzung von Wärmekraft der chemischen Thätigkeit, die in der Kette stattfindet; ebenso wie die mechanische Kraft der Dampfmaschine eine theilweise Umsetzung der Wärmekraft der Verbrennung ist, die unter dem Kessel vor sich geht. In dem einen wie in dem anderen Falle schliesst diese Transformation das Bestehen gewisser physikalischer Gesetze ein, die man als eben so viele allgemeine Folgerungen der mechanischen Wärmetheorie ansehen kann. Das Studium der Dampfmaschine hat uns die Condensation des Wasserdampfes offenbart, welche die Expansion desselben begleitet; die Untersuchung der elektromagnetischen Maschinen macht uns die Nothwendigkeit der Inductionserscheinungen verständlich.

Man kann nur auf eine einzige Weise verstehen, inwiefern die Bewegung einer Maschine die in einem Leitungsdrahte durch eine gewisse

Menge chemischer Wirkung entwickelte Wärmemenge zu vermindern im Stande ist. Die Entwickelung von Wärme (welche in der Zeiteinheit stattfindet) ist jederzeit proportional dem Quadrate der Stromintensität, die Intensität aber selbst ist proportional der Menge chemischer Wirkung, welche in einer gegebenen Zeit stattfindet. Man erkennt leicht, dass die durch Auflösung eines Aequivalentes Metall entwickelte Wärmemenge direct proportional der Intensität des Stromes ist, den dieser chemische Vorgang hervorbringt, oder umgekehrt proportional der Zeit ist, welche verfliessen muss, damit ein Aequivalent Metall aufgelöst wird [1]). Es ist also nöthig, dass in der Kette, deren Strom eine elektromagnetische Maschine in Gang setzt, die chemische Wirkung verlangsamt und folglich die Stromintensität durch die Bewegung der Maschine vermindert werde. Wenn ein Galvanometer in den Strom eingeschaltet wird, so muss seine Ablenkung im Zustande der Bewegung der Maschine kleiner sein, als wenn die Maschine stillsteht, und die Differenz muss um so grösser sein, je beträchtlicher die einer gegebenen chemischen Wirkung entsprechende Arbeit der Maschine ist. Dies wird durch die Erfahrung vollkommen bestätigt. Es kann kein Zweifel über die fundamentale Thatsache bestehen, dass die Bewegung einer elektromagnetischen Maschine die Intensität des Stromes, der die Maschine durchläuft, vermindert. Was kann die Ursache dieser Verminderung sein? Ist es eine Zunahme des Widerstandes, der den Strom durchläuft? Ist es ein Vorgang, welcher dem ähnlich ist, der in den Elementen der Kette die beiden Elektricitäten trennt und in Bewegung setzt?

Eine Vermehrung des Widerstandes ist unmöglich, da die Erfahrung auf viele Weisen gezeigt hat, dass der Widerstand eines Leiters unabhängig davon ist, ob sich derselbe im Zustande der Ruhe oder dem der Bewegung befindet. Es ist also nothwendig, dass im Strome einer Maschine, deren Theile sich in relativer Bewegung befinden, die Tendenz hervorgerufen wird, einen dem bewegenden Strome entgegengesetzt laufenden entstehen zu lassen, oder dass, um sich der üblichen Ausdrucksweise zu bedienen, eine elektromotorische Kraft erzeugt wird, welche derjenigen der Kette entgegengesetzt gerichtet ist.

Was aber in einer Maschine in Folge der Bewegung stattfindet, die sie durch sich selbst erlangt, muss auch in jedem Systeme von Leitern und Strömen in Folge einer auf irgend eine Weise hervorgebrachten Bewegung stattfinden. Wenn man mithin in der Nähe eines Magneten oder Stromes einen geschlossenen Leiter verschiebt, so muss die Bewegung in diesem Leiter einen Strom hervorbringen, der demjenigen ent-

---

[1]) Sei i die Stromintensität, t die Anzahl Secunden, welche nöthig ist, um ein Aequivalent Metall aufzulösen, so wird, da chemische Wirkung und Stromintensität einander proportional sind, das Product $i \cdot t$ gleich einer constanten Zahl k sein. Die durch Auflösung eines Aequivalentes Zink entbundene Wärme ist proportional $i^2 \cdot t$, kann also dargestellt werden durch $i \cdot k$ oder durch $\frac{k^2}{t}$. V.

gegengesetzt gerichtet ist, der darin fliessen müsste, um durch Wirkung elektrodynamischer oder elektromagnetischer Kräfte die Fortsetzung der Bewegung hervorzurufen, die man begonnen hat.

In diesem Ausspruche haben Sie gewiss schon eines der Grundgesetze der Induction wieder erkannt, und es würde nicht schwierig sein, auf dem Wege der Analogie, wenn nicht strenger Demonstration, die Gesammtheit der Erscheinungen abzuleiten, deren Entdeckung vor dreissig Jahren den Namen Faraday's berühmt machte. Die Inductionsströme, deren Existenz anfänglich so erstaunlich für den Physiker erschien, hatte Ampère[1]) schon zehn Jahre vor Faraday beobachtet, ohne gewissermaassen zu wagen, daran zu glauben. Man versuchte vergeblich, dieselben aus den Erscheinungen der statischen Elektricität herzuleiten, sie erhalten durch die mechanische Wärmetheorie ihre richtige Stellung im Haushalte der Naturkräfte. Die Entwickelung von Inductionsströmen ist das Mittel, dessen sich die Natur bedient, um Arbeit in den elektromagnetischen Maschinen hervorzubringen. Die Gesetze, nach welchen sich die Inductionsströme richten, sind derart beschaffen, dass die Gleichung der lebendigen Kräfte sowohl im Zustande der Bewegung der Maschine, als im Zustande der Ruhe erfüllt ist.

Betrachtet man einestheils den bekannten Ausdruck der gegenseitigen Wirkungen zweier Stromelemente, andererseits die Proportionalität der durch einen Strom entwickelten Wärme mit dem Quadrate der Stromintensität als durch die Erfahrung gegeben, und verbindet diese beiden Thatsachen mit dem Principe, welches ich Ihnen entwickelt habe, so kann man ganz allgemein Richtung und Intensität des inducirten Stromes bestimmen, welcher durch die relative Bewegung eines Stromes und eines geschlossenen Leiters entwickelt wird. Man findet auf diese Weise alle Gesetze wieder, die Neumann im Jahre 1845 auf ganz anderem Wege in einer Abhandlung ableitete, die hauptsächlich seinen wissenschaftlichen Ruf begründet hat.

Diese bemerkenswerthe Beziehung zwischen der mechanischen Wärmetheorie und den Inductionserscheinungen wurde zuerst im Jahre 1847 von Helmholtz nachgewiesen.

VII.

Unter der Zahl von Gesetzen, welche die Theorie auf diese Weise ergebt und die durch die Erfahrung bestätigt werden, findet sich auch das der Proportionalität des inducirten Stromes mit der Geschwindigkeit der Verschiebung, aus welcher die Induction folgt (siehe Anmerkung 21). Im Verhältnisse, als sich die Bewegung einer elektromagnetischen Maschine beschleunigt, wächst die Grösse der elektromotorischen Kraft der

[1]) Man sehe die Anmerkung 20) am Schlusse dieser Vorlesungen.

Induction und vermindert sich mithin die Stromintensität der Kette. Die absolute Arbeit, welche die Maschine in einer gegebenen Zeit liefern kann, wird somit vermindert, aber in derselben Zeit nimmt auch die durch die Auflösung eines gegebenen Gewichtes Zink entwickelte Wärme ab; der Bruchtheil der Arbeit chemischer Kräfte, der sich in Wärme umsetzt, vermindert sich fortwährend, und der Antheil, welcher die Arbeit der Maschine zum Aequivalente hat, nähert sich um so mehr der Einheit, je mehr die Geschwindigkeit zunimmt. Man kann also durch ein genügendes Anwachsen der Geschwindigkeit mit einer beliebigen Vollständigkeit die gesammte Arbeit der Affinität, oder was auf dasselbe hinauskommt, die gesammte durch die chemische Wirkung entwickelte Wärme in mechanische Arbeit umsetzen (siehe Anmerkung 22).

Die elektromagnetische Maschine, die sich bisher in der Praxis als die unvortheilhafteste aller Maschinen erwiesen hat, ist demnach theoretisch die vollkommenste und leistungsfähigste von allen. Sie allein kann die Gesammtheit der verausgabten Wärme nützlich verwerthen. Das will aber nicht sagen, dass es genügt, die von der Theorie geforderten Verhältnisse herbeizuführen, d. h. dass man nur nöthig hat, einer elektromagnetischen Maschine die grösstmöglichste Geschwindigkeit zu ertheilen, um sie für die Praxis nützlich verwendbar zu machen. Das zur Unterhaltung der Kette nöthige Zink und die Säuren repräsentiren eine erhebliche vorher zu leistende Ausgabe, ihr Kostenpreis schliesst besonders den Werth der gesammten Kohlen mit ein, die zur Darstellung der ersteren verbraucht wurden, und trotz der theoretischen Ueberlegenheit der elektromagnetischen Maschine ist es unvergleichlich wirthschaftlicher, dieselbe Kohle zu benutzen, um durch ihre Verbrennung die Bewegung einer Dampf- oder Heissluftmaschine zu unterhalten. Diese praktische Untergeordnetheit wird so lange bestehen bleiben, als man noch nicht die Mittel entdeckt hat, mit geringen Kosten Körper herzustellen, die kräftige chemische Affinitäten besitzen, d. h. so lange es nicht möglich ist, Substanzen leicht frei darzustellen, die energisch streben im Zustande chemischer Verbindung zu bleiben oder dahin zurückzukehren. Die Lösung eines solchen Problems scheint jedoch nicht viel wahrscheinlicher zu sein, als die Entdeckung von Erzgängen, welche metallisches Zink führen, oder die Auffindung von Schwefelsäurequellen.

VIII.

Wir sind weit davon entfernt, alle Belehrung erschöpft zu haben, die wir aus der Betrachtung der elektromagnetischen Maschine schöpfen können. Wir werden sogar solche Wahrheiten, die den vorstehenden kaum an Wichtigkeit nachgeben, erhalten, wenn wir voraussetzen, dass die Maschine sich in einer ihrem gewöhnlichen Gange entgegengesetzten Richtung bewegt, dass also Arbeit consumirt anstatt producirt wird.

Wenn man z. B. den Strom nur durch die feste Drahtspirale gehen lässt und man verbindet die Enden der beweglichen Spirale einfach durch einen Leitungsdraht, so dass sie einen oder mehrere Stromkreise bildet, so könnte man die Maschine nicht in Thätigkeit setzen, ohne Inductionsströme in diesen Leiterkreisen hervorzubringen.

Diese Inductionsströme werden durch die Rückwirkung auf den Strom der festen Spirale der Bewegung der Maschine einen Widerstand entgegensetzen, der die Menge derjenigen Arbeit vermehren wird, die man aufwenden muss, um dieselbe Maschine mit constanter Geschwindigkeit gehen zu lassen. In derselben Zeit werden sich die Drähte erhitzen, welche von diesem Inductionsstrome durchlaufen werden, und die Gesammtheit der Erscheinungen wird als endliches Resultat die Umsetzung einer gewissen Menge Arbeit in Wärme haben. Die Messung dieser beiden Quantitäten wird die Grundlage zu einer neuen Bestimmung der wichtigen Zahl J liefern.

Mit diesem Experimente begann Joule im Jahre 1843 die Reihe seiner Arbeiten über die mechanische Wärmetheorie. Er hat daraus einen Werth des Aequivalentes J abgeleitet, der erheblich von dem später gefundenen, den man für den wahrscheinlichsten hält, abweicht, nämlich die Zahl 452. Aber so erheblich auch die Differenz erscheinen mag, so kann man doch sicher annehmen, dass sie nur den Schwierigkeiten der Messung und der Unvollkommenheit der Apparate zuzuschreiben ist (siehe Anmerkung 23).

Für die Drahtspiralen aus mehr oder weniger langem und feinem Drahte, in welchen der Inductionsstrom sehr wenig intensiv ist und sich folglich sehr wenig Wärme entwickelt, setzen wir eine metallische Scheibe von 0,01 Meter Dicke und von einem Durchmesser, der den Dimensionen des festen Elektromagnetes entspricht. Der Inductionsstrom wird dann eine ungemeine Stärke annehmen und eine grosse Menge Wärme entwickeln; es muss eine beträchtliche Arbeitsgrösse aufgewendet werden, um die Bewegung zu erhalten.

Diese neue Form des Versuches ist nach zwei Gesichtspunkten hin interessant. Vom theoretischen Standpunkte aus muss man zuerst bemerken, dass das Princip der Aequivalenz der mechanischen Arbeit und der Wärme in diesem Falle eine unmittelbare Beziehung zwischen den beiden Enden einer Reihe von Erscheinungen giebt, deren Zwischenglieder in dem heutigen Zustande der Wissenschaft wenig bekannt sind; da man weit davon entfernt ist, über die Induction in Leitern, deren sämmtliche Dimensionen beträchtlich sind, in gleicher Weise bestimmte Angaben machen zu können, wie über die Induction in Drähten. An zweiter Stelle ist die Wärmeerscheinung so erheblich, dass es möglich ist, sie mit Instrumenten von mittlerer Empfindlichkeit nachzuweisen und sie einem zahlreichen Auditorium bemerklich zu machen, wie ich es sogleich thun werde.

Die Meisten unter Ihnen haben ohne Zweifel in diesen Andeutungen den Versuch wieder erkannt, der vor einigen Jahren von Foucault veröffentlicht wurde, und der mit Recht die Aufmerksamkeit des wissenschaftlichen Publicums auf sich gezogen hat. Um hieraus alle Belehrung ziehen zu können, die der Versuch liefern kann, ist es vortheilhaft, demselben nach einander zwei verschiedene Formen zu geben.

Zuerst ertheilt man, durch einen leicht verständlichen Mechanismus, der metallischen Scheibe eine grosse Geschwindigkeit, ohne den Strom durch den Leitungsdraht des Elektromagnetes, zwischen dessen Armen die Scheibe sich dreht, gehen zu lassen. Sobald die gewünschte Geschwindigkeit erlangt ist, lässt man den Strom eintreten und die Scheibe bleibt fast momentan durch den Einfluss der in ihrem Inneren auftretenden Inductionsströme stillstehen. Die Inductionsströme hören auf, sobald die Scheibe feststeht, aber die Wärme, die sie entbunden haben, bleibt bestehen; man kann sogar sagen, dass das schliessliche Ergebniss des Versuches das ist, dass alle lebendige Kraft, die zuvor der ganzen Masse angehörte, auf die Moleküle übergegangen und unter der Gestalt von Wärme bemerkbar geworden ist. Das plötzliche Stillstehen der Scheibe kann leicht nachgewiesen werden und zeigt deutlich die Existenz und Grösse der Inductionsströme an, aber in Folge der Grösse der Zahl, welche das mechanische Aequivalent der Wärme ausdrückt, ist die entbundene Wärme wenig beträchtlich und nur mit den empfindlichsten Instrumenten wahrnehmbar. Anders ist es in der zweiten Form des Experimentes. Man lässt den Strom in den Elektromagnet eintreten und man versucht die Scheibe in Drehung zu versetzen. Die Anstrengung, die hierzu nöthig, ist ein merkliches Zeugniss von dem Widerstande, den man überwinden muss. Einige Minuten fortgesetzt, giebt er Anlass zu einer Temperaturerhöhung von 50 bis 60 Grad, welche alle thermometrische Vorrichtungen nachweisen können [1]).

Ich werde versuchen diese Erscheinungen zu zeigen.

IX.

Dieser glänzende Versuch ist der letzte, den ich der eigentlichen Physik entlehnen werde. Ich werde mich beschränken, ehe ich das Gebiet dieser Wissenschaft verlasse, Ihre Aufmerksamkeit auf diese Tafel zu richten, in welcher diejenigen verschiedenen Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme, die das meiste Vertrauen einflössen, verzeichnet sind.

---

[1]) Der Versuch wurde in den beiden angedeuteten Formen ausgeführt. Um die Scheibe plötzlich zum Stillstand zu bringen, bedient man sich des Stromes einer Kette von sechs Bunsen'schen Elementen. Um die Entwickelung von Wärme zu beobachten,

Tabelle der mechanischen Aequivalente der Wärme nach den Bestimmungen verschiedener Physiker.

Name des Phänomenens, dem die Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme entlehnt ist.	Namen der Physiker, die d. theoretische Princip der Bestimmung angegeben haben.	Namen der Physiker, welche die experimentellen Daten geliefert haben.	Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme.
Allgemeine Eigenschaften der Luft . . .	Mayer. Clausius.	V. Regnault. Moll u. van Beck.	426
Reibung	Joule.	Joule. Favre.	425 413
Mechanische Arbeit der Dampfmaschinen	Clausius.	Hirn.	413
Wärme, entbunden durch Inductionsströme	Joule.	Joule.	452
Wärme, entbunden durch eine in Bewegung und in Ruhe befindliche elektromagnetische Maschine	Favre.	Favre.	443
Gesammte im Kreise einer Daniell'schen Kette entbundene Wärme . . .	Bosscha.	W. Weber. Joule.	420
Die Wärme, welche in einem Metalldrahte, der von einem Strome durchflossen ist, entwickelt wird	Clausius.	Quintus Icilius	400

Die Uebereinstimmung der Zahlwerthe, die sich in der vierten Spalte dieser Tafel finden, ist im Allgemeinen sehr befriedigend und kann als eine wesentliche Bestätigung der Theorie angesehen werden.

Nur zwei unter diesen machen eine Ausnahme, die Zahl 452, die Joule in seinen Versuchen über die durch Inductionsströme entbundene Wärme erhielt, und die Zahl 400, die Quintus Icilius gegeben hat. Ich habe soeben gezeigt, worin die Unvollkommenheit der ersten Versuche Joule's lag. Was die Zahl von Quintus Icilius betrifft, mag es genügen, zu bemerken, dass die scharfsinnige Methode, deren sich dieser treffliche Physiker bedient hat, das Zusammenwirken einer grossen Zahl sehr feiner Bestimmungen fordert, die unter sich unabhängig sind. Man darf sich also nicht wundern, wenn das Resultat erheblich von der Zahl 425 abweicht, um welche herum alle anderen Bestimmungen schwanken (siehe Anmerkung 24).

Ich nehme nun die Anwendungen der neuen Theorie auf die Chemie in Angriff. Es mag fast fremdartig erscheinen, dass ich mich so lange ausserhalb des Gegenstandes bewegt habe, mit dem sich für gewöhnlich

---

behält man nur ein einziges Element bei; benutzte man auch nur zwei Elemente, so war es vollkommen unmöglich, die Scheibe auch nur einige Minuten mit der Hand zu drehen. Die Wärmeerscheinung wurde sichtbar gemacht durch die Anwendung einer thermoelektrischen Kette von 64 Elementen, die mit einem Galvanometer von sehr grossen Dimensionen in Verbindung stand, dessen Bild, reflectirt durch einen unter 45° geneigten Spiegel von 0,80 m Länge und 0,40 m Breite, im ganzen Zuhörerraume sichtbar war.

die Gesellschaft beschäftigt, vor der ich zu sprechen die Ehre habe; in Wirklichkeit aber habe ich seit Beginn dieser zweiten Sitzung Nichts gesagt, was nicht eben so gut zur Chemie als zur Physik gehörte. In den drei Arten von Maschinen, die wir betrachtet haben, sehen wir die bewegende Kraft aus einem Verbrauch von Wärme entstehen; woher aber stammt diese Wärme, wenn nicht aus einer Arbeit chemischer Kräfte? In den Dampf- und in den Heissluftmaschinen lässt man die Affinitäten, die bei der Verbrennung ins Spiel kommen, alle Wärme frei entwickeln, die sie zu entwickeln im Stande sind, und während diese Wärme verwendet wird, um eine Reihe physikalischer Vorgänge hervorzurufen, verschwindet ein Theil derselben, den man als mechanische Arbeit wieder erhält.

In der elektromagnetischen Maschine ist die Umsetzung eine directe; es werden lediglich Wärmewirkungen einer bestimmten Summe chemischer Thätigkeit durch die unter dem Namen „Induction" bekannte Gegenwirkung um eine bestimmte Menge vermindert, die genau dem hervorgerufenen mechanischen Effecte äquivalent ist. Dieser Unterschied aber kann uns nicht abhalten die fundamentale Uebereinstimmung dieser drei Erscheinungen wieder zu erkennen und zu bestätigen, dass in allen Fällen die bewegende Kraft nur eine mittelbare oder unmittelbare Umsetzung von Affinitäten ist.

Diese geheimnissvollen Kräfte, welche sich jeder genauen Messung zu entziehen scheinen, fallen also auch unter die Herrschaft der allgemeinen Mechanik und werden numerischen Ermittelungen zugänglich. Man kann ohne Zweifel ihre eigentliche Grösse nicht messen, d. h. man kann die Beschleunigungen nicht bestimmen, die sie in gegebenen Zeiten den Atomen mittheilen, auf welche sie wirken, aber ihre Arbeit bei Bildung oder Zerstörung irgend welcher Verbindung kann jetzt mit derselben Genauigkeit und Sicherheit bestimmt werden, wie die Arbeit fallenden Wassers.

Sind z. B. 1 Grm. Wasserstoff und 8 Grm. Sauerstoff bei bestimmter Temperatur gegeben und man vereinigt dieselben durch Einwirkung einer derjenigen Ursachen, welche die Eigenschaft besitzen, die Verbindung beider Gase herbeizuführen, und bringt hierauf die gebildeten 9 Grm. Wasserdampf auf die ursprüngliche Temperatur zurück, so ist die gesammte Wärmemenge, die während dieser Vorgänge äusseren Körpern mitgetheilt worden ist, multiplicirt mit dem Aequivalente der Wärme ganz genau der Ausdruck der Arbeit der Affinitäten, vorausgesetzt, dass der Vorgang der Verbindung nicht von der Entwickelung irgend welcher äusseren Arbeit begleitet gewesen ist, dass keine lebendige Kraft anderen Körpern mitgetheilt oder in den Körpern, welche an der chemischen Wirkung theilnehmen, selbst entstanden ist. Der Fall einer Explosion, welche von mechanischen Wirkungen begleitet ist, wird somit ausgeschlossen. Sie werden einsehen, dass diese Einschränkung unabweislich ist, denn schon an der elektromagnetischen Maschine

fanden wir ein Beispiel, dass eine constante Menge chemischer Arbeit eine verschieden grosse Menge Wärme entbinden kann, je nachdem gleichzeitig eine Entwickelung mechanischer Arbeit stattfindet, oder keine Arbeit geleistet wird.

Ich brauche Sie wohl nicht besonders auf die Wichtigkeit aufmerksam zu machen, die dieser neue Gesichtspunkt den thermochemischen Untersuchungen verleiht; dieselben sind gleichsam das gemeinsame Band, welches die Chemie mit der allgemeinen Mechanik verknüpft. Und zwar ist dies nicht eine jener oberflächlichen und unfruchtbaren Bemerkungen, die man allezeit über die allgemeine Herrschaft mechanischer Gesetze und über die Zurückführbarkeit jeder Erscheinung auf Bewegungen machen kann; man kann Beispiele chemischer Erscheinungen geben, die erst jetzt durch mechanische Betrachtungen vollkommen erklärt worden sind. Wir finden ein solches Beispiel in dem Theile der Chemie, der unter dem Namen Elektrochemie bekannt ist und den man mit Recht als gleichzeitig der Chemie und der Physik angehörend betrachtet.

Sie wissen, dass ein elektrischer Strom, der einen zusammengesetzten leitenden Körper durchfliesst, diesen stets zersetzt. Sie wissen ferner, dass jede chemische Wirkung, die zwischen leitenden Körpern stattfindet, welche ihrerseits Theile eines geschlossenen Leiterkreises bilden, jederzeit einen Strom veranlasst. Hieraus folgt scheinbar, dass stets eine Zersetzung eintreten müsse, wenn man die Pole eines galvanischen Elementes mit zwei Platinblechen in Verbindung setzt, die in einen zusammengesetzten flüssigen Leiter eintauchen. Diese Schlussfolgerung ist aber durchaus ungenau. Die Zersetzung des Wassers kann z. B. unmöglich durch die Wirkung eines einzigen galvanischen Elementes hervorgebracht werden, das aus einem Zink- und einem Platin- oder Kupferstreifen und aus mit Schwefelsäure gesäuertem Wasser besteht. Gewöhnlich führt man, um die Leitungsfähigkeit einer Flüssigkeit zu erhöhen, derselben Säure zu, aber auch dieser Kunstgriff ändert hier Nichts, es findet keine Zersetzung statt und kein merklicher Strom durchfliesst den Apparat [1]). Diese Thatsache schien längere Zeit hindurch unbegreiflich zu sein, aber es ist leicht einzusehen, dass es mechanisch unmöglich ist, dass unter diesen Umständen eine Trennung der Elemente des Wassers eintritt. Die negative Arbeit der chemischen Verwandtschaften bei dieser Trennung würde grösser sein, als die positive Arbeit der im Elemente thätigen Affinitäten.

Man weiss, dass die Auflösung eines Aequivalentes Zink in sehr verdünnter Säure 37 360 Wärmeeinheiten entbindet. Andererseits entwickelt die Verbrennung eines Aequivalentes Wasserstoff [2]) 34 460 Wärmeeinheiten; es ist klar, dass im Voltameter mit gesäuertem Wasser die

[1]) Man sehe die Anmerkung 25) am Schlusse dieser Vorlesungen.

[2]) Ein Aequivalent in Grammen ausgedrückt, also 66 Gramme Zink, 1 Gramm Wasserstoff. R.

negative Arbeit der chemischen Affinitäten genau gleich und entgegengesetzt der positiven Arbeit derselben Affinitäten sein muss, die in einem Apparate erhalten werden kann, der zur Verbrennung des Wasserstoffes dient. Setzt man also den Gesetzen der Elektrochemie gemäss voraus, dass jedes Aequivalent Zink, welches sich im Elemente auflöst, die Zersetzung eines Aequivalentes Wasser im Voltameter, also die Bildung von zwei Aequivalenten Wasserstoff veranlasst, und zieht man ausserdem die durch den Strom im Leiterkreise entwickelte Wärme mit in Rechnung, so würde man in einem in Ruhe befindlichen Systeme eine grössere negative als positive Arbeit haben und ausserdem noch gleichzeitig eine Erschaffung von Wärme, d. h. lebendiger Kraft; das aber ist ein mechanischer Widerspruch, dessen Bestehen uns begreiflich macht, warum die Zersetzung nicht stattfindet. Diese beachtenswerthe Erklärung verdankt man Favre (siehe Anmerkung 26).

Ohne Zweifel scheint dieses Phänomen wesentlich von den gewöhnlichen chemischen Vorgängen verschieden zu sein; es giebt in dem Systeme, welches durch das Element der Kette und das Voltameter gebildet wird, eine regelmässige Zusammensetzung gegenseitig auf einander einwirkender Substanzen, es giebt Leiter, die durchaus keinen Antheil an den chemischen Wirkungen nehmen und deren Gegenwart nichtsdestoweniger unbedingt nöthig ist. Alles dies sieht den Bedingungen nicht sehr ähnlich, unter welchen die Reactionen im Probirglase und im Schmelztiegel des Chemikers vor sich gehen. Wenn man sich aber daran erinnert, dass es heutzutage sicher ist, dass eine der aus den Anfangsgründen der Chemie bekanntesten Erscheinungen, nämlich die Einwirkung von Säurehydraten auf Metalle, stets ein rein galvanischer Vorgang ist, worin das Metall, seine Unreinigkeiten und die Säure eine wirkliche galvanische Kette bilden, so wird man wahrscheinlich geneigt sein, diese Unterschiede für nur zufällige zu halten, und man wird in dieser ersten Anwendung mechanischer Betrachtungen auf elektrochemische Erscheinungen den Typus einer Reihe von Anwendungen sehen, welche sich zukünftig über das gesammte Gebiet der Chemie erstrecken werden (siehe Note 27).

Ebenso wie die elektrochemischen Erscheinungen gelegentlich ihre Erklärung in der Betrachtung der Wärmeeffecte der Verbindungen finden, so gestattet entsprechend die Theorie der elektrischen Ströme in vielen Fällen für calorimetrische Messungen andere Bestimmungen zu setzen, die viel leichter mit Hülfe des Galvanometers und des Rheostaten ausgeführt werden. Aus dem Ohm'schen Gesetze in Verbindung mit den Gesetzen der elektrischen Erwärmungen ergiebt sich, dass die gesammte Wärme, welche in einem Elemente der Kette durch die chemische Wirkung der Auflösung eines Aequivalentes Zink entbunden wird, proportional dem Zahlwerthe ist, den man elektromotorische Kraft nennt. Es ist dies wenigstens stets dann der Fall, wenn keine störende Wirkung durch ein Gas hinzutritt, welches auf der Oberfläche eines Metalles im Elemente oder im Stromkreise entwickelt wird.

Diese Beziehung, welche mit voller Klarheit zuerst von Helmholtz im Jahre 1847 ausgesprochen wurde, scheint von Joule schon 1841 gefunden worden zu sein; dieselbe verleiht den Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte ein besonderes Interesse (siehe Note 28). Sie hat beispielsweise Julius Regnauld auf interessante Betrachtungen über die Bildung metallischer Amalgame geführt.

Man weiss schon lange, dass die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes erheblich wächst, wenn man das reine metallische Zink durch amalgamirtes Zink ersetzt; aber man konnte bisher für diese eigenthümliche Erscheinung nur noch eigenthümlichere Erklärungen geben. Regnauld bemerkte, dass dies davon herrührte, dass das amalgamirte Zink bei seiner Verbindung mit Sauerstoff und einer Säure mehr Wärme entwickelte, als gewöhnliches Zink, und dass folglich, wenn sich das Quecksilber vom Zinke trennt, Wärme entwickelt würde. Der entgegengesetzte Vorgang, die Bildung von Amalgam, müsste also Kälte hervorbringen. — Die elektromotorische Kraft wird im Gegentheil vermindert, wenn man reines Cadmium durch amalgamirtes Cadmium ersetzt; die Amalgamation von Cadmium müsste also Wärme hervorbringen. Diese beiden Voraussetzungen sind vollkommen durch die Versuche bestätigt worden. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung in der fast vollkommenen Uebereinstimmung der chemischen Eigenschaften des Zinks und des Cadmiums und der grossen Verschiedenheit ihrer latenten Wärmen. Die beiden Metalle besitzen wahrscheinlich beinahe dieselbe Affinität für Quecksilber, ihre Verbindung mit diesem Körper muss also nahezu gleiche Wärmemengen entbinden; mit der Amalgamation aber ist eine Auflösung verbunden, mithin ist das calorische Endresultat, welches man beobachtet, nur eine Differenz zwischen der durch die chemische Wirkung entwickelten und der durch die Auflösung absorbirten Wärme. Hierdurch wird es verständlich, wie schliesslich das Zink Kälte und das Cadmium Wärme hervorbringen kann, da das erste Metall, um in flüssigen Zustand überzugehen, ungefähr zweimal so viel Wärme erfordert, als das zweite. Diese Betrachtungen lassen sich auf die Bildung aller metallischen Amalgame anwenden und stehen mit der Erfahrung im Einklange. (Man sehe die Bemerkungen Regnauld's in den Comptes rendus, 1860, Bd. LI, Seite 778.

X.

Aber nicht nur die Maschinen entlehnen ihre bewegende Kraft der Arbeit chemischer Affinitäten. Die bewegende Kraft der Thiere und unsere eigene haben keine andere Ursache. Die Athmung, ich will damit sagen die Gesammtheit chemischer Reactionen, die sich zwischen der äusseren Atmosphäre und dem Körper eines lebenden Wesens vollziehen, hat nicht nur die Erhaltung einer constanten Temperatur zum

Zweck und die Zerstörung und Ausserdienststellung von Materialien, von welchen der Körper sich frei machen muss; die Athmung ist auch noch die Quelle der Möglichkeit, welche ein lebendes Wesen besitzt, den Schwerpunkt eines äusseren Körpers zu verschieben, oder indem es äussere Unterstützungspunkte wählt, seinen eigenen Schwerpunkt fortzubewegen.

So zusammengesetzt auch diese chemischen Reactionen im Einzelnen sein mögen, ihr endliches Ergebniss entspricht der natürlichen Tendenz der Affinitäten. Es ist dies eine fortgesetzte Bildung von Wasser und Kohlensäure auf Kosten des Wasserstoffes und des Kohlenstoffes, welche, sei es im Körper, sei es in den Nahrungsmitteln, in einem natürlichen Zustande der Verbindung vorhanden sind, in welchem ihre Affinitäten zum Sauerstoff nicht vollkommen gesättigt sind. Die Arbeiten der chemischen Kräfte bei dem Athmungsvorgange sind also wesentlich positiv. Wenn das Thier in Ruhe ist, so hat diese Arbeit die Wärmemenge zum Aequivalente, die das Thier unaufhörlich entwickelt, um den Verlust an Wärme zu ersetzen, der von der Strahlung, von der Berührung mit Luft und von der Verdampfung herrührt (siehe Note 29). Wenn das Thier in Bewegung ist, so hat ein Theil dieser Arbeit der chemischen Affinitäten, die durch die Bewegung hervorgebrachte Arbeit zum Aequivalente, nur der Rest setzt sich in Wärme um; folglich muss dieselbe Summe chemischer Wirkungen im Innern des Organismus im Zustande der Bewegung einer geringeren Wärmemenge entsprechen, als im Zustande der Ruhe.

Diese Ideen, die zum ersten Male im Jahre 1845 von Julius Robert Mayer[1]) in die Wissenschaft eingeführt worden sind, haben in der allgemeinen Physiologie thatsächlich einen ähnlichen Fortschritt hervorgerufen, wie Ende des letzten Jahrhunderts die Entdeckungen Lavoisier's und Sennebier's über die Athmung. Man ist nicht auf dem Felde der reinen Theorie stehen geblieben; zwei verschiedene Versuchsreihen haben höchst beachtenswerthe Bestätigungen geliefert. Die erste verdankt man Hirn. Sie bestand darin, dass man in einem geschlossenen Raum einen Menschen einbrachte, der erst einige Zeit lang in Ruhe verblieb, dann eine Arbeit dadurch leistete, dass er ohne Aufhören seinen Körper auf dem Umfange eines beweglichen Rades erhob und dass man in beiden Fällen die Wärme und die chemische Wirkung der Athmung beobachtete. Es wurde jedesmal die entwickelte Wärme und die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure gemessen; das Verhältniss der ersten Grösse zur zweiten war im Zustande der Bewegung geringer als im Zustande der Ruhe. Eine gegebene Menge chemischer Wirkung der Athmung entwickelt also, wenn der Beobachtungsgegenstand eine Arbeit leistet, weniger Wärme, als wenn er in Ruhe bleibt. Die Differenz ist sogar für jedes Individuum nahezu proportional der Arbeit. Die Bedingungen des Versuches sind aber zu sehr zusammen-

---

[1]) In der Brochüre: Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel, Heilbronn 1845 und Mayer, Mechanik der Wärme, S. 13.

gesetzt, die materiellen Aenderungen, welche im Körper stattfinden, sind zu schwer abzumessen, um versuchen zu können, wie dies Hirn gethan hat, auf diesem Wege eine Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme zu erhalten.

Béclard hat die Frage auf eine andere Weise angefasst und durch einen Versuch, den Jeder ausführen kann, der nur ein gutes Quecksilberthermometer besitzt, gezeigt, dass sich im Organismus Wärme in Arbeit umsetzt. Durch die einfache Anwendung eines solchen Instrumentes auf die Muskeln des Armes hat er erkannt, dass die während der Muskelcontraction entwickelte Wärme jedesmal verringert wird, wenn die Muskeln während ihrer Contraction eine äussere Arbeit leisten, wenn z. B. während der Muskelcontraction ein Gewicht gehoben wird. Es hat sich ferner gezeigt, dass diese Wärmemenge dagegen stets zunimmt, wenn die Muskeln ein Gewicht unterstützen, welches fällt und somit, während es der Wirkung der Schwere gehorcht, eine positive Arbeit ausführt.

Die Resultate dieser beiden Versuchsreihen gehören zu den werthvollsten, durch welche die Experimentalphysiologie in der neueren Zeit bereichert worden ist. Es ist ausserdem vollkommen klar, dass sie keineswegs der alltäglichen Erfahrungsthatsache widersprechen, dass jede körperliche Arbeit von einer Erwärmung begleitet ist. Die Contraction eines Muskels vermehrt unzweifelhaft die von einem Organismus in einer gegebenen Zeit entwickelte Wärme, aber sie vermehrt auch die Verbrennung durch die Athmung, so dass sich schon hieraus, selbst wenn man die directen Beweise hierfür nicht hätte, das Nahrungsbedürfniss als Folge der Arbeit ergeben würde.

Die Untersuchungen Hirn's und Béclard's zeigen einfach, dass in Uebereinstimmung mit der Theorie Mayer's die Verbrennung in einem viel grösseren Verhältnisse wächst, als die entwickelte Wärme. Jedes Thier, jedes mit willkürlicher Bewegung begabte Wesen müssen wir also nicht nur als einen Verbrennungsapparat, sondern als eine Wärmemaschine ansehen. Jede seiner Bewegungen ist Nichts als eine theilweise Umsetzung der durch die Verbrennung gelieferten Wärme in mechanische Arbeit, vergleichbar mit derjenigen Umsetzung, die in einer elektromagnetischen Maschine stattfindet. Wenn ein lebendes Wesen scheinbar nach Willkür die Summe der lebendigen Kräfte, die in einem gegebenen Augenblicke in seiner Umgebung vorhanden sind, vermehren kann, so geschieht dies unter der Bedingung, dass die Summe der lebendigen Kraft der Wärme, welche die chemischen Wirkungen, die in seinen eigenen Geweben ihren Sitz haben, zu entwickeln streben, um eine genau gleiche Menge vermindert wird. Um die Wahrheit zu sprechen, muss man sagen, es giebt Nichts als ein Vermögen die lebendigen Kräfte zu richten, die im lebenden Wesen unaufhörlich durch die Arbeit der chemischen Affinität erschafft werden, und um die wahre Natur dieses Vermögens anschaulich zu machen, kann ich nichts Besseres thun, als von Mayer den Vergleich zu entlehnen, dass der Wille im Körper ähnlich

wirke, wie der Steuermann auf dem Dampfschiffe, welches er zwar leitet, ohne dass er aber deshalb die physikalische Ursache der Bewegung desselben wäre. „Dem Willen des Steuermannes und des Maschinisten", sagt Mayer[1]), „gehorchen die Bewegungen des Dampfbootes. Der geistige Einfluss aber, ohne welchen das Schiff sich nicht in Gang setzen oder am nächsten Riff zerschellen würde, er lenkt, aber er bewegt nicht; zur Fortbewegung bedarf es einer physischen Kraft, der Steinkohlen, und ohne diese bleibt das Schiff, auch beim stärksten Willen seiner Lenker, todt".

XI.

Ein wesentlich verschiedenes Schauspiel bietet uns das Pflanzenreich. In den höheren Pflanzen wenigstens ist das endliche Resultat der Lebensvorgänge den chemischen Affinitäten entgegengesetzt. Unter der Herrschaft von Bedingungen, welche alle streben kohlenwasserstoffhaltige Substanzen in Kohlensäure und Wasser zu verwandeln, vermehren die höheren Pflanzen unaufhörlich die schon vorhandenen Mengen dieser Substanzen. Es vollzieht sich also in ihrem Inneren schliesslich eine negative Arbeit der Affinitäten, und die vollkommene Unwissenheit, in der wir uns noch über den Mechanismus des Pflanzenlebens befinden, darf uns nicht hindern, dieser Schlussfolgerung ein absolutes Vertrauen zu schenken, denn dieselbe ist nach Allem nur die Formel dessen, was in einem Walde oder auf einer Wiese vor sich geht, welche scheinbar keine Nahrung empfangen und doch alle Jahre das Holz und das Heu produciren, das man ihnen entnimmt. Aber dieser fortwährende Triumph des Pflanzenreiches über die Widerstände der chemischen Affinitäten kann nur durch einen äquivalenten Verbrauch von lebendigen Kräften oder von Wärme erhalten werden. Daher ist für alle Vegetation die directe oder indirecte Wirkung der Sonne eine unabweisliche Nothwendigkeit; ausgenommen sind nur manche infusore Pflanzen und Parasiten (siehe Note 30).

Weder die besondere Brechbarkeit[2]) derjenigen Sonnenstrahlen, die als besonders günstig für die Vegetation erkannt worden sind (siehe Anmerkung 31), noch die Schwäche ihrer thermometrischen Wirksamkeit, unterscheiden diese Strahlen wesentlich von den Strahlen, die man gewöhnlich mit dem Namen „Wärmestrahlen" bezeichnet. Was die Pflanzen von der Sonne empfangen, was sie absorbiren ist Wärme, ist lebendige

---

[1]) Mayer, die Mechanik der Wärme, Seite 72. R.

[2]) Verdet schrieb obige Zeilen noch in der irrigen Meinung, dass es besonders die brechbaren Theile des Spectrums seien, aus denen die Pflanzen ihre Vorräthe lebendiger Kraft schöpften. Die Anmerkung 31) am Schlusse dieser Vorlesung stellt die Versuche und Anschauungen zusammen, welche jetzt vorzugsweise in der Wissenschaft anerkannt werden. R.

Kraft einer zitternden Bewegung, die sich nur durch ihre Periode und Amplitude von den Bewegungen unterscheidet, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, vorzugsweise auf unsere Thermometer zu wirken. Durch den Verbrauch dieser lebendigen Kräfte können sie die Menge verbrennbarer Materie vermehren, die auf der Oberfläche unseres Planeten vorhanden ist.

Bei der Verbrennung der Producte der Vegetation thun wir Nichts, als wir stellen diese lebendige Kraft der Wärme wieder her. Also entsteht durch eine Umsetzung der Sonnenwärme das Brennmaterial, von dem noch heutzutage der grösste Theil der Menschen Gebrauch macht, und entstehen die Nahrungspflanzen, aus welchen die Thiere und wir selbst die bewegende Kraft schöpfen. Durch eine ähnliche Umwandlung ist all das jetzt versteinerte Brennmaterial erzeugt worden, welches das hauptsächlichste Nahrungsmittel unserer Industrie bildet. Wenn Sie ferner daran denken, dass es die Sonne ist, welche die Winde wehen macht, die das Wasser verdampft und so Veranlassung des Regens und der Wasserläufe wird, so werden Sie auch einsehen, dass ausser der Fluthbewegung jede auf der Erde hervorgebrachte Bewegung direct oder indirect die Sonnenwärme zur Ursache hat.

Wollte man sich durchaus eine bewegende Kraft herstellen, welche diesen Ursprung nicht hätte, so gäbe es kaum ein anderes Mittel, als unter dem Kessel einer Dampfmaschine natürlichen Schwefel oder Meteoreisen zu verbrennen [1]).

XII.

Diese schöne, natürliche Harmonie lenkt unsere Aufmerksamkeit auf den Mittelpunkt unseres Planetensystemes und führt uns auf die Betrachtung der astronomischen Anwendungen der neuen Theorie.

Sie kennen Alle die Hypothese, durch welche Buffon zu erklären versucht hat, wie sich die Sonnenwärme erhalten könne. Nach der Ansicht dieses grossen Naturforschers sind es die Kometen, welche durch ihren Fall auf die Oberfläche der Sonne unaufhörlich das Material für die Fortsetzung der Verbrennung liefern. Je besser man die Bewegungen der Kometen beobachtet hat, und je mehr man davon abgekommen ist, in der Sonne den Heerd von Verbrennungen zu sehen, die denjenigen in unseren künstlichen Wärmequellen ähnlich sind, um so mehr hat man nach und nach die Buffon'sche Hypothese vergessen. Die mechanische Theorie der Wärme hat dieselbe erneuert und so zu sagen in einer anderen Form verjüngt. Mayer hat zuerst aufmerksam gemacht, dass ein

---

[1]) Oder man müsste die lebendige Kraft zur Arbeitsleistung heranziehen, welche dem durch die Fluthbewegung gehobenen Wasser oder den Gasausströmungen und Auswürflingen der Vulkane innewohnt. R.

Körper, der auf der Sonne anlangt, im Momente seines Stosses die enorme Menge lebendiger Kraft verliert, die ihm die Wirkung der Schwere ertheilt hat und dass dieser Verlust an lebendiger Kraft eine Wärmeentwickelung zur Folge hat. Es genügt also, um der Sonne alle Wärme wiederzugeben, die sie im Weltraume ausstrahlt, dass ihre Masse fortwährend durch den Hineinsturz von Kometen, Aerolithen oder anderen kosmischen Massen wachse.

William Thomson, der mit eben so viel Scharfsinn als Kühnheit diese Ideen Mayer's entwickelt und verfolgt hat, glaubt, dass diese Massen, welche durch ihren Sturz auf die Sonne diese erwärmen, wahrscheinlich aus dem ungeheuren Nebel stammen, welcher die Sonne umgiebt, den die Astronomen unter dem Namen des Zodiakallichtes kennen. Wenn er diesen Ursprung annahm, konnte er die Masse berechnen, die jedes Jahr auf die Sonne fallen müsste, um den Verlust an Wärme zu decken, den man aus den Versuchen Pouillet's über den thermometrischen Effect der Sonnenstrahlen ableiten kann. Wenn diese Masse die mittlere Dichte der Sonne annimmt, so würde sie auf der Oberfläche eine Schicht von nur 20 Meter Dicke bilden. Eine Dicke, die sich noch erheblich vermindern wird, wenn man mit Waterson voraussetzen wollte, dass die Masse, welche sich der Sonne einverleibt, ohne Unterschied allen Gegenden des Weltraumes entnommen würde. In dem einen wie in dem anderen Falle würde sich nur ein unerhebliches Wachsthum des Durchmessers ergeben, welches selbst lange Jahre hindurch auch für die feinsten Messungen unmerklich bleiben würde. Selbst in der Hypothese Thomson's wären nicht weniger als 400 Jahre nöthig, damit der Gesichtswinkel, unter dem uns die Sonnenkugel erscheint, um $^1/_{10}$ Secunde vermehrt würde.

Aber eine andere Consequenz der Hypothese könnte einer leichteren Controle durch die Erfahrung unterworfen werden. Die Sonne dreht sich um ihre Axe, so dass eine ganze Umdrehung ungefähr in 25 Tagen stattfindet. Jede fremde Masse, die sich mit ihrer Masse vereinigt, verringert ihre Rotationsgeschwindigkeit, besonders wenn sich dieselbe an ihre Oberfläche anheftet, d. h. an diejenigen Punkte, in denen die absolute Geschwindigkeit am beträchtlichsten ist. Thomson hat die Dicken der Schichten, die sich allmählich auf die Sonnenoberfläche auflegen würden, berechnet und hat gefunden, dass dieselben die Dauer der Umdrehung in 53 Jahren um eine Stunde verringern würden. Leider kennt man nach dem gegenwärtigen Stande der Beobachtungen diese Dauer nicht auf eine Stunde genau. Es ist dies ein sehr schwierig zu bestimmendes Element der Astronomie, da man dessen Grösse aus der Betrachtung der Sonnenflecke ableiten muss, welche gleichzeitig eine Eigenbewegung besitzen und an der allgemeinen Bewegung der Sonne theilnehmen; nur eine sehr lange Reihe von Beobachtungen würde gestatten, den Einfluss dieser Eigenbewegung zu eliminiren. Diese zweite Bestätigung ist also augenblicklich unmöglich und scheint es noch lange Zeit bleiben zu müssen.

Aber sie ist nicht, wie die erste, in eine unendliche Zukunft hinausgeschoben.

Man hat die Grundgedanken der mechanischen Theorie der Wärme mit der Laplace'schen Hypothese über den Ursprung des Planetensystemes combinirt und hieraus folgt eine neue Erklärung der Eigenwärme der Sonne und der Planeten. Man hat sogar ganz neuerdings versucht, daraus eine Bestimmung des Alters der Sonne abzuleiten. Ich verlange nicht von Ihnen, dass Sie mir in diese Speculationen folgen sollen, die Ihnen vielleicht zu hypothetisch erscheinen könnten, oder für welche vielmehr eine thatsächliche Controle durch die Erfahrung zu fern zu liegen scheint; aber ich musste Ihnen zeigen, wie weit sich die Tragweite der neueren Theorie erstreckt (siehe Note 32). Man hat bei dieser Gelegenheit gesagt, dass die Wissenschaft auf dem Wege sei, eine neue Weltordnung zu entdecken, die ebenso tiefsinnig und ebenso richtig sei, als diejenige, welche Newton seinem Jahrhunderte enthüllt hat. Sie sind vielleicht der Ansicht, dass nichts Unerhörtes in diesem Urtheile liegt.

XIII.

Ich möchte Sie jedoch nicht in dem Glauben lassen, als sei diese Weltordnung schon fertig. Nachdem ich Ihnen Alles gezeigt habe, was die neue Theorie uns lehrt, muss ich Ihnen im Allgemeinen auch andeuten, was sie uns vernachlässigen lässt. Das Princip der Aequivalenz von Wärme und Arbeit ist nur eine Form der Gleichung der lebendigen Kräfte. Nun ist es aber ein eigenthümlicher Vorzug, der mit der Anwendung dieser Gleichungen verbunden ist, dass sie zwischen zwei verschiedenen Zuständen desselben Systems Beziehungen aufzustellen gestatten, die unabhängig von den Zwischenzuständen sind, die das System durchlaufen hat; ihr Uebelstand aber ist, dass sie uns Nichts über diese Zwischenzustände lehren. Dies ist streng genommen der eigentliche Charakter der neuen Theorie. Sie lässt uns das „Warum" und das „Wieviel" der Erscheinungen erkennen, aber sie lässt uns das „Wie" vernachlässigen. So sehen wir wohl, dass der Dampf bei seiner Ausdehnung einen Theil der Wärme, die er enthält, in Arbeit oder in lebendige Kraft umsetzt; wir verstehen, dass die Inductionsströme nothwendig sind, damit von den Strömen gleichzeitig bewegende Kraft und Wärmekraft geliefert werden kann, aber in dem einen wie in dem anderen Falle bleibt uns der eigentliche Mechanismus der Vorgänge, das Spiel der elementaren Kräfte unbekannt. Jedenfalls aber darf man die Bedeutung dieser Beschränkung nicht übertreiben. Es ist viel, die wahre Natur eines Problemes bestimmt, und das den Hypothesen offene Gebiet in bestimmte Grenzen eingeschlossen zu haben. Die Entdeckung einer Theorie der Constitution der Gase, durch welche der Charakter der Thatsachen genügend ausgedrückt wird,

hat sofort die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf diese Classe von Körpern herbeigeführt. Wir dürfen mit Recht hoffen, dass dieses Beispiel nicht einzig dastehen wird, und dass die neue Theorie, nachdem sie uns das nothwendige Band der Erscheinungen gezeigt hat, uns auch behülflich sein wird, in das Geheimniss ihrer inneren Natur einzudringen.

XIV.

Die Wichtigkeit, die man der neuen Theorie beilegen muss, legt mir die Pflicht auf, diese Auseinandersetzung durch eine kurze Geschichte derselben zu beschliessen, in der ich mich bemühen werde, den hauptsächlichsten Entdeckern Gerechtigkeit widerfahren zu lassen. Es ist dies um so nothwendiger, als ich mich bisher nur an eine logische Ordnung der Gedanken gehalten habe, ohne auf die historische Reihenfolge der Entdeckungen dabei Rücksicht zu nehmen.

Man kann in dieser Wissenschaft zwei Perioden unterscheiden. In der einen, die sich bis zum Jahre 1842 erstreckt, wurden der mechanischen Wärmetheorie ähnliche Gedanken zwar von verschiedenen Autoren ausgesprochen, aber bald wurden dieselben Erscheinungen, die in dieser Theorie ihre Erklärung fanden, unter anderen Gesichtspunkten betrachtet und nützliche Versuche gemacht, sie auf allgemeine Gesetze zurückzuführen; das wirkliche Princip jedoch wurde nicht gefunden; alle diese Anstrengungen blieben vereinzelt, unfruchtbar und ohne wesentlichen Einfluss auf den allgemeinen Gang der Wissenschaft. Diese stille Arbeit trug jedoch endlich ihre Früchte, und ungefähr um das Jahr 1842 ereignete es sich, wie es oft mit grossen Entdeckungen zu gehen pflegt, es enthüllten sich die neuen Ideen mehreren Geistern gleichzeitig scharf und klar. Kurz nach dem Beginn dieser Periode raschen Fortschrittes, welche immer der Entdeckung eines richtigen Grundsatzes folgt, genügten wenige Jahre, das herrliche Gebäude von Resultaten aufzurichten, das ich versucht habe, Ihnen flüchtig auseinanderzusetzen.

Der erste Name, mit dem die Reihe derjenigen eröffnet wird, die man die Vorläufer der mechanischen Wärmetheorie nennen könnte, ist der berühmte Name „Daniel Bernoulli". Die Hydrodynamik dieses grossen Geometers und Physikers, welche mehr als ein Jahrhundert von aller Welt vergessen und vernachlässigt worden war, enthält die Theorie der Constitution der Gase, von der ich Ihnen einige Worte am Schlusse unserer ersten Versammlung mitgetheilt habe. Die Zeitgenossen haben wahrscheinlich darin nur einen Ueberrest der alten Cartesianischen Hypothesen gesehen und bis auf die letzte Zeit hat man nicht geahnt, dass hier der Keim einer neuen Wissenschaft lag.

Im Jahre 1780, etwas mehr als vierzig Jahre nach der Veröffentlichung der Hydrodynamik, drücken sich Lavoisier und Laplace, in-

dem sie in ihrer Abhandlung über die Wärme[1]) die beiden Hypothesen besprechen, die man über die Natur dieses physikalischen Agens aufstellen kann, folgendermaassen aus: „Andere Physiker glauben, dass die Wärme nur das Resultat unmerklicher Schwingungen der Materie sei.... In dem System welches wir untersuchen, ist die Wärme die lebendige Kraft, die sich aus den unmerklichen Schwingungen der Moleküle eines Körpers ergiebt, es ist die Summe der Producte aus der Masse jedes Moleküles und dem Quadrate seiner Geschwindigkeit.... Wir entscheiden durchaus nicht zwischen beiden vorstehenden Hypothesen; viele Erscheinungen scheinen der letzteren günstig zu sein (die wir soeben erwähnt haben), so z. B. die Wärme, welche die Reibung zweier fester Körper hervorbringt, aber es giebt andere, auf die sich einfacher die andere anwenden lässt, vielleicht finden beide gleichzeitig statt". Aber nach dieser so deutlichen und scharfen Behauptung findet man nirgends in der Abhandlung den Gedanken die lebendigen Kräfte der Wärme mit der gewöhnlichen lebendigen Kraft zu vergleichen, die sich bei der Bewegung des Schwerpunktes oder bei der Rotationsbewegung eines Körpers geltend macht; niemals vergleichen Lavoisier und Laplace die Wärme mit etwas Anderem, als mit sich selbst, und es trägt somit wenig zur Fruchtbarkeit ihrer Betrachtungen bei, ob sie die Wärme als einen unzerstörbaren Körper oder als eine Quantität von lebendiger Kraft ansehen.

Ja, noch mehr, sie betrachten etwas weiterhin einen Satz als bewiesen, welcher der Umsetzung von Wärme in Arbeit direct widerspricht. „Alle Veränderungen der Wärme," sagen sie, „mögen dieselben wirkliche oder nur scheinbare sein, welche ein System von Körpern erleidet, während es seinen Zustand ändert, wiederholen sich in entgegengesetzter Ordnung, sobald das System in seinen ersten Zustand zurückkehrt." Hätten sie hinzugefügt, dass diese Gleichheit nur stattfindet, wenn die Zustandsänderungen von keiner äusseren Arbeit begleitet sind, so wäre die mechanische Wärmetheorie begründet gewesen; aber ohne diese Ergänzung ist diese Behauptung von Lavoisier und Laplace ein Irrthum, der alle Tage durch die Thätigkeit der Dampfmaschinen oder der elektromagnetischen Maschinen widerlegt wird.

Niemand weiss, wie sich die Ansichten Lavoisier's über diese Frage geändert hätten, wenn er leben geblieben wäre. Man kann lediglich aus seiner Abhandlung über die Chemie annehmen, dass er im Jahre 1789 die Theorie, nach welcher die Wärme in der Bewegung der Moleküle ihren Ursprung hat, noch nicht vollständig aufgegeben hatte.

Es ist zwar wahr, dass er, indem er vielleicht nur der üblichen Meinung nachgab, von den Gasen spricht, als ergäben sich dieselben aus

---

[1]) Mémoire sur la chaleur. Mémoires de l'Académie des sciences, Jahrgang 1780, Seite 357 und Seite 358.

der Verbindung gewisser Basen mit dem Wärmestoffe. Aber er macht fortwährend Einschränkungen, von welchen man keine Spur mehr in den Schriften seiner Schüler findet, und nicht ohne einige Bedenken stellt er das Licht und die Wärme an die Spitze der Reihe einfacher Körper.

Was Laplace betrifft, so haben sich dessen Ansichten sehr rasch geändert, in Allem, was er nach dieser Periode gemeinschaftlicher Thätigkeit mit Lavoisier geschrieben hat, ist er als überzeugter Vertheidiger der Theorie von der Körperlichkeit der Wärme aufgetreten. Seine gewichtige Autorität hat dieser Theorie selbst lange Zeit noch Anhänger erhalten, als dieselbe schon nicht mehr auf den geringsten Beweisen ruhte.

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, um die Jahre 1798 und 1799, wurden indessen zwei Versuche gemacht, welche genügten, um die Unhaltbarkeit der vom Verfasser der „mécanique célèste" angenommenen Theorie darzuthun. Es waren dies die berühmten Versuche von Rumford und Davy über die durch die Reibung entwickelte Wärme. Rumford hatte in der churfürstlichen Stückgiesserei zu München die Wärme möglichst genau gemessen, die sich beim Bohren der Kanonen entwickelte, und um keinen Zweifel über den Ursprung dieser Wärme zu lassen, hatte er die specifische Wärme der festen Bronze und die der Drehspähne dieses Metalles bestimmt. Es schien keine merkliche Differenz zwischen diesen beiden specifischen Wärmen stattzufinden; die einzige verständige Erklärung, die man dieser Erscheinung in der Theorie der Körperlichkeit der Wärme zu geben im Stande war, wurde somit entscheidend widerlegt.

Man hatte in der That vorausgesetzt, dass in pulverisirten Körpern die specifische Wärme viel geringer sei, als in denselben Körpern in festem Zustande, und es folgte wohl aus dieser Voraussetzung, dass die Pulverisirung eines Körpers durch die Reibung Wärme entbinden müsse; aber man vergass, dass die Reibung selbst dann Wärme entwickelte, wenn durchaus keine Veränderung der reibenden Oberflächen stattfindet und die Erfahrung Rumford's zeigte ausserdem die Ungenauigkeit dieser Hypothese.

Der Versuch Davy's, der ein Jahr später fällt als der Rumford's, war, wenn dies möglich ist, noch bindender. Zwei Stücke Eis, die Davy gegen einander rieb, schmolzen sehr rasch und bildeten durch ihre Schmelzung eine Flüssigkeit, deren specifische Wärme mehr als das Doppelte der specifischen Wärme des Eises war. Davy wendete ausserdem alle Sorgfalt auf, um zu zeigen, dass die Entwickelung von Wärme, welche von der Reibung herrührt, mit keinerlei merklicher Absorption von Wärme in irgend einem Theile des Apparates verbunden war.

Unter den Zeitgenossen Rumford's und Davy's schien nur Joung die ganze Tragweite dieser Versuche erfasst zu haben. In seinen im Jahre 1807 veröffentlichten „Vorlesungen über theoretische Physik" [1])

---

[1]) Lectures on Natural Philosophy.

hat er sie zusammengestellt mit seinen unsterblichen Entdeckungen über die Natur des Lichtes und er hat beinahe das wahre Princip der mechanischen Theorie der Wärme erreicht. Er war der Erste, der das von Lavoisier und Laplace eingeführte Princip, von dem ich soeben gesprochen habe, in Zweifel zog. „Vielleicht nicht in einem einzigen Falle," sagt er in seiner Vorlesung über Maass und Natur der Wärme, „ist die in einer Erscheinung absorbirte Wärme genau gleich der in der umgekehrten Erscheinung entbundenen Wärme." In diesem einfachen Zweifel ist dem Wesen nach die ganze mechanische Theorie der Wärme enthalten [1]).

Leider war diese Epoche, in der man das Gesetz der doppelten Brechung als ein Argument zu Gunsten der Emissionstheorie ansah, dieselbe Epoche, in der die schönsten Abhandlungen Fresnel's vergessen blieben und Gefahr liefen, sich während der Jahre zu verlieren. Auch als im Jahre 1824 der originelle Geist Sadi Carnot's, überrascht von dem Schauspiel der industriellen Revolution, die durch die Dampfmaschine vollzogen worden war, die allgemeinen Gesetze der bewegenden Kraft des Feuers zu entdecken suchte, zögerte er keinen Augenblick, die Körperlichkeit und folglich die Unzerstörbarkeit der Wärme als Ausgangspunkt seiner Betrachtungen zu wählen [2]). Sie werden vielleicht staunen, wenn ich hinzufüge, dass trotz dieses fundamentalen Irrthums, der Name Sadi Carnot's und der seines gelehrten Commentators Clapeyron immer einen hervorragenden Platz in der Geschichte der Wissenschaft einnehmen werden. Von Sadi Carnot rühren die Betrachtungsweisen her, deren sich die mechanische Wärmetheorie fortwährend bedient; in seiner Schrift findet man die ersten Beispiele von Kreisläufen, welchen Körper, die sich in einem bestimmten Anfangszustande befinden, unterworfen werden, von Kreisläufen von Vorgängen, durch welche die Körper auf einem bestimmten Wege in einen anderen Zustand übergeführt werden, von dem sie dann auf einem anderen Wege in ihren Anfangszustand zurückkehren.

Clapeyron hat die Dunkelheiten der Abhandlung Carnot's aufgeklärt und hat gezeigt, wie man diese so neue und fruchtbare Art der Betrachtung analytisch übersetzen und geometrisch darstellen müsse [3]). Diese beiden Geometer haben gewissermaassen die Logik der Wissenschaft geschaffen. Als die wahren Grundsätze entdeckt waren, brauchte man dieselben nur in die Formen dieser Logik einzuführen, und es ist glaublich, dass ohne die älteren Arbeiten Carnot's und Clapeyron's

[1]) Lectures on Natural Philosophy, Bd. I, S. 651 der Ausgabe von 1867. Joung giebt zu, dass die Gleichheit der absorbirten und entbundenen Wärme wahrscheinlich ist, aber der einfache Ausspruch eines Zweifels über diese Art von Axiomen im Jahre 1807 ist sehr bemerkenswerth. — [2]) Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance, Paris 1824.

[3]) Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. Journal de l'École polytechnique, Bd. XIV, S. 170; 1834. Deutsch: Poggendorff's Annalen, Bd. 59, S. 446.

die Fortschritte der neuen Theorie bei weitem nicht so rasch erfolgt wären. Endlich werde ich diesen ersten Theil meiner historischen Auseinandersetzung damit schliessen, dass ich daran erinnere, dass Seguin in einem 1839 veröffentlichten Werke, welches mehr der politischen als der physikalischen Oekonomie zugehört, Betrachtungen über die Dampfmaschine gegeben hat, welche denjenigen sehr verwandt sind, durch welche ich in unserer ersten Sitzung versuchte, Ihnen die Umwandlung von Wärme in Arbeit verständlich zu machen [1]) (siehe Note 33).

Ich komme nun zu den Arbeiten, durch welche in den Jahren von 1842 bis 1849 die Wissenschaft entscheidend begründet worden ist. Diese Arbeiten sind das ausschliessliche Werk dreier Männer, welche, ohne im Einverständniss mit einander zu stehen, selbst ohne sich zu kennen, zur selben Zeit, beinahe auf dieselbe Weise zu denselben Gedanken gelangt sind. Die Priorität in der Reihenfolge der Veröffentlichungen gehört ohne Zweifel dem deutschen Arzte Julius Robert Mayer, dessen Name schon im Verlaufe dieser Vorlesungen oft genannt worden ist, und es ist interessant zu erfahren, dass er durch Nachdenken über gewisse Beobachtungen seiner medicinischen Praxis zu der Erkenntniss gebracht wurde, dass nothwendig eine Aequivalenzbeziehung zwischen Arbeit und Wärme bestehen müsse. Die Veränderungen in dem Farbenunterschiede des arteriellen und venösen Blutes lenkten seine Betrachtungen auf die Theorie der Athmungserscheinungen (siehe Anmerkung 34). Er zögerte nicht, die Athmung als den Ursprung der bewegenden Kraft der Thiere anzuerkennen; die Vergleichung der Thiere und der Wärmemaschinen führte ihn allmählich auf das wichtige Princip, mit dem sein Name für immer verbunden bleiben wird. Dies ist die Erzählung, die er selbst von der Entwickelung seiner Ideen in seiner Abhandlung: „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel“ gegeben hat, welche er im Jahre 1845 veröffentlichte. Seine erste Schrift „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur“ erschien 1842 in Liebig's Annalen, dieselbe enthält jedoch durchaus keine Anspielung auf die Lebenserscheinungen; dort leitet er die Aequivalenz von Arbeit und Wärme einfach aus vergleichenden Betrachtungen der Reibung, der Dampfmaschine und aus den Eigenschaften der Gase her.

Man findet ausserdem in dieser Abhandlung eine erste Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme, welche vollkommen streng nach dem Principe aus den Eigenschaften der Gase hergeleitet ist, das Resultat weicht jedoch wesentlich von der Wahrheit ab, da die Werthe des Ausdehnungscoefficienten und der specifischen Wärme der Luft, die vor zwanzig Jahren (geschrieben im Jahre 1862) in der Wissenschaft Giltigkeit hatten, sehr ungenau waren. Die Abhandlungen „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel“ und „Beiträge zur Dynamik des Himmels“, welche letztere im Jahre 1848 erschien,

---

[1]) Études sur l'influence des chemins de fer, S. 180, Paris 1839.

enthalten physiologische und astronomische Anwendungen des neuen Principes und zeigen, dass Mayer, trotz einer in vielen Beziehungen mangelhaften wissenschaftlichen Ausbildung (? R.) die Tragweite seiner Entdeckungen wohl verstand und daraus Nutzen zu ziehen wusste.

Zur Zeit der ersten Veröffentlichungen Mayer's überreichte Colding, Wasserbauingenieur der Stadt Kopenhagen, der Königl. Akademie der Wissenschaften von Dänemark eine Reihe von Abhandlungen, welche Ideen über die Kraft der Dampf- und Heissluftmaschinen enthält, die denjenigen, welche Mayer gegeben hat, sehr ähnlich sind und eine experimentelle Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme durch Reibung einschliesst, die nicht sehr genau gewesen zu sein scheint. Es ist dies genügender Grund, um dem Namen Colding's einen Platz unter denjenigen der Entdecker der neuen Theorie zu sichern. Aber man muss bekennen, dass die verschiedenen Abhandlungen dieses Physikers, die in einer Sprache geschrieben waren, deren Kenntniss wenig verbreitet ist, und die erst mehrere Jahre nach ihrer Ueberreichung an die Kopenhagener Akademie gedruckt worden sind, fast gar keinen Einfluss auf die äussere Entwickelung der Wissenschaft ausgeübt haben.

Der dritte Entdecker, von dem ich zu sprechen habe, Joule, ist vielleicht Derjenige, welcher das Meiste für den Beweis des neuen Principes und für seine endgültige Annahme gethan hat. Seine erste Arbeit wurde im Jahre 1843 veröffentlicht und liegt unzweifelhaft um einige Monate später, als die ersten Veröffentlichungen Mayer's und Colding's. Sie enthält Versuche über die durch Inductionsströme entwickelte Wärme; dieselbe scheint anfangs nicht sehr beachtet worden zu sein. Erst seine Versuche von 1845 über die Wärmeeffecte bei Ausdehnung und Zusammendrückung von Gasen verliehen ihm den Ruhm, neue Ideen wirklich in die Wissenschaft eingeführt zu haben; die Versuche über die Reibung lieferten die erste vertrauenswerthe Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme; seine Ansichten über die Gase haben das erste und bis jetzt einzige Beispiel einer vollkommenen Erklärung einer Erscheinung gegeben, deren Gesetze die Theorie voraussagen liess, ohne deren Mechanismus aufzuzeigen.

Unmittelbar nach diesen drei Namen muss der von Helmholtz folgen, da derselbe 1847 in seiner Schrift: „Die Erhaltung der Kraft" zuerst die neuen Ideen in ein vollständiges Lehrgebäude vereinigt und von denselben fruchtbare und wichtige Anwendungen auf die Inductionserscheinungen, die Elektrochemie, die thermoelektrischen Ströme u. s. w. gemacht hat.

Die eigentliche Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie zur Wissenschaft und die klare und methodische Darstellung der Untersuchungs- und Betrachtungsweisen, die dieser Wissenschaft eigenthümlich sind, und endlich die eingehende Anwendung auf die Theorie der Maschinen verdankt man vorzugsweise drei Gelehrten, deren Namen die letzten sind, die ich anführen will: Rudolph Clausius, Macquorn

Rankine und William Thomson[1]). Ihre wichtigsten Untersuchungen sind in den Jahren 1849 bis 1851 veröffentlicht worden.

Seit dieser Zeit sind viele andere Arbeiten unter dem Einflusse dieser Ideen entstanden. Ich habe Gelegenheit gehabt, mehrere derselben im Verlaufe dieser beiden Vorlesungen zu erwähnen. Andere sind auf der Tafel, die ich Ihnen zeigte, enthalten, auf welcher die verschiedenen Werthe für das mechanische Wärmeäquivalent zusammengestellt sind. Ich werde mich nicht bemühen, diese Andeutungen zu vervollständigen, sondern ich begnüge mich damit, Ihnen gezeigt zu haben, durch welche Forscher die Grundsteine zu dem wissenschaftlichen Gebäude gelegt worden sind, an dessen Ausbau theilzunehmen sich seit zehn Jahren (geschrieben 1862) ein Jeder bemüht.

---

[1]) Diesen letzten Coryphäen hätte man jetzt noch Gustav Zeuner zuzufügen, der sich um die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf Probleme der Maschinenmechanik grosse Verdienste erworben hat.

Unter den Vorläufern, wenn nicht Entdeckern, der Theorie auf Seite 75 hätte ganz besonders Friedrich Mohr genannt werden sollen, der schon im Jahre 1837 in einem Aufsatze: „Ueber die Natur der Wärme" die Grundgedanken der mechanischen Wärmetheorie niedergelegt hat. Leider scheint diese Arbeit, welche in Baumgartner's und v. Holger's Zeitschrift für Physik, Bd. V, S. 419 abgedruckt ist, seiner Zeit von den Fachgenossen nicht weiter beachtet worden zu sein. Diese für die Geschichte der Wissenschaft immerhin bedeutungsvolle Abhandlung ist wieder abgedruckt in: Mohr, Allgemeine Theorie der Bewegung und Kraft. Braunschweig, 1869; S. 84 bis 106.
R.

ANMERKUNGEN

UND

ERGÄNZUNGEN ZU DEN VORLESUNGEN.

1) Ueber das Perpetuum mobile. — 2) Ueber den Ursprung der bewegenden Kraft in den Dampfmaschinen unter Zugrundelegung der Hypothese von der Materialität der Wärme. — 3) Besprechung einiger Versuche Hirn's, welche der Theorie scheinbar widersprechen. — 4) Ueber ein Theorem von Coriolis. — 5) Ueber das Ausdehnungsgesetz der Gase. — 6) Ueber die innere Arbeit in Krystallen und einigen Flüssigkeiten. — 7) Ueber eine unrichtige Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme. — 8) Ueber die Körper, die sich unter Einwirkung der Wärme zusammenziehen. — 9) Ueber calorimetrische Messungen, bei welchen man auf die äussere Arbeit nicht Rücksicht genommen hat. — 10) Theorie der Constitution der Gase. — 11) Wie Gase und Dämpfe äussere Arbeit entwickeln. — 12) Ueber den Werth, der sich für das mechanische Aequivalent der Wärme aus Betrachtung der Kohlensäure ergiebt. — 13) Principien der Untersuchungen Thomson's und Joule's über die Wärmeerscheinungen in Bewegung befindlicher Gase. — 14) Ueber die Condensation, welche die Ausdehnung (Expansion) des Wasserdampfes begleitet. — 15) Ueber die Regeneratoren der Wärme in den Gasmaschinen. — 16) Bestimmung des ökonomischen Coefficienten für die Ericsson'sche Maschine und für die Maschine ohne Regenerator. — 17) Ueber die Gasmaschine, in welcher die Temperatur bis zum absoluten Nullpunkte der Temperatur herabsinkt. — 18) Ueber die Nothwendigkeit des Strebens der Wärme von warmen zu kälteren Körpern überzugehen. — 19) Ueber die Rolle, welche die Reibung in den elektrochemischen Versuchen Favre's spielt. — 20) Die Entdeckung der Inductionserscheinungen. — 21) Die Ableitung der Inductionserscheinungen aus der Theorie. — 22) Ueber die vollständige Umsetzung der Wärme in Arbeit durch die elektromagnetischen Maschinen (Joule). — 23) Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme durch elektromagnetische Maschinen (Joule). — 24) Ueber die Natur der elektromagnetischen und elektrodynamischen Kräfte. — 25) Die elektrolytische Convection. — 26) Ueber die Polarisation der Elektroden. — 27) Ueber die Auflösung des Zinks in verdünnten Säuren. — 28) Ueber die Anwendung der Messung der elektromotorischen Kräfte auf thermochemische Untersuchungen. — 29) Ueber den Einfluss, den die Reibung des Blutes in den Gefässen auf die thierische Wärme hat. — 30) Ueber die Vegetationen, die unter Abschluss des Lichtes vor sich gehen. — 31) Das Absorptionsspectrum des Chlorophylls und der Einfluss der Farbe des Lichtes auf das Wachsthum der Pflanzen. — 32) Bemerkungen Mayer's über die Erscheinung von Ebbe und Fluth. — 33) Ueber eine Beweisführung Seguin's bei Betrachtung der Dampfmaschine. — 34) Ueber die Abhängigkeit der Farbe des venösen Blutes von der Temperatur.

Ergänzung: Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Anmerkung 1.

Ueber das Perpetuum Mobile.

Dem gewöhnlichen Gebrauche folgend, habe ich die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile als eine Consequenz der Grundprincipien der Mechanik und der Art und Weise dargestellt, in welcher die Naturkräfte thätig sind.

Man kann aber hierin auch ein ursprüngliches und an sich augenscheinlich richtiges Princip sehen, das im Grunde nichts Anderes ausdrückt, als dass nothwendig eine endliche Beziehung zwischen Ursache und Wirkung bestehen muss.

Wählt man diese Art der Betrachtung, so kann die zum Princip erhobene Annahme der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile dazu dienen, zu zeigen, dass alle Naturkräfte nach den Geraden gerichtet sein müssen, die je zwei der verschiedenen auf einander wirkenden materiellen Punkte verbinden, und dass diese Wirkungen nur Functionen des Abstandes sind.

Es ist dies der Weg, auf dem Helmholtz in seiner berühmten Abhandlung „Die Erhaltung der Kraft" (Berlin 1847) diese Auseinandersetzung giebt; die vielleicht Manchem als die beste erscheinen mag, die man überhaupt geben kann. Helmholtz sagt[1]:

„Betrachten wir zunächst einen materiellen Punkt von der Masse m, der sich bewegt unter dem Einflusse der Kräfte von mehreren zu einem festen System A verbundenen Körpern, so zeigt uns die Mechanik die Mittel an, für jeden einzelnen Zeitpunkt die Lage und Geschwindigkeit dieses Punktes bestimmen zu können. Wir würden also die Zeit t als die Urvariable betrachten, und von ihr abhängen lassen die Ordinaten x, y, z von m in Beziehung auf ein gegen das System A festbestimmtes Coordinatensystem, seine Tangentialgeschwindigkeit q, die drei Componenten derselben

$$u = \frac{dx}{dt},\ v = \frac{dy}{dt},\ w = \frac{dz}{dt},$$

und endlich die Componenten der wirkenden Kräfte

$$Y = m \cdot \frac{dx}{dt},\ Y = m \cdot \frac{dy}{dt},\ Z = m \cdot \frac{dz}{dt}.$$

Unser Princip fordert nun, dass $\frac{1}{2}\, m \cdot q^2$, also auch q^2 stets dasselbe sei, wenn m dieselbe Lage gegen A hat, also nicht allein als Function

[1]) Ueber die Erhaltung der Kraft, eine physikalische Abhandlung, S. 10 bis 12.

der Urvariablen t, sondern auch als blosse Function der Coordinaten x, y, z hingestellt werden könne, d. h. dass[1])

$$d(q^2) = \frac{\partial (q^2)}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial (q^2)}{\partial y} \cdot dy + \frac{\partial (q^2)}{\partial z} \cdot dz \quad . \quad . \quad 1)$$

Da

$$q^2 = u^2 + v^2 + w^2,$$

so ist:

$$d(q^2) = 2 \,.\, u \,.\, du + 2 \,.\, v \,.\, dv + 2 \,.\, w \,.\, dw.$$

Wird statt u hier $\frac{dx}{dt}$, statt du aber $\frac{X \,.\, dt}{m}$ aus den oben hingestellten Werthen gesetzt, ebenso für v und w die analogen Werthe, so erhalten wir

$$d(q^2) = \frac{2X}{m} \cdot dx + \frac{2Y}{m} \cdot dy + \frac{2Z}{m} \cdot dz \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Da die Gleichungen 1) und 2) für jedes beliebige dx, dy, dz zusammen stattfinden müssen, so folgt, dass auch einzeln

$$\frac{\partial (q^2)}{\partial x} = \frac{2X}{m}, \frac{\partial (q^2)}{dy} = \frac{2X}{m} \text{ und } \frac{\partial (q^2)}{dz} = \frac{2Z}{m}.$$

Ist aber q^2 bloss Function von x, y, z, so folgt hieraus, dass auch X, Y und Z, d. h. Richtung und Grösse der wirkenden Kraft, nur Functionen der Lage von m gegen A seien.

Denken wir uns nun auch statt des Systems A einen einzelnen materiellen Punkt a, so folgt aus dem oben Bewiesenen, dass die Richtung und Grösse der Kraft, welche von a auf m einwirkt, nur bestimmt werde durch die relative Lage von m gegen a. Da nun die Lage von m durch seine Beziehung zu dem einzelnen Punkt a nur noch der Entfernung ma nach bestimmt ist, so würde in diesem Falle das Gesetz dahin zu modificiren sein, dass Richtung und Grösse der Kraft Functionen dieser Entfernung a sein müssen. Denken wir uns die Coordinaten auf irgend ein beliebiges Axensystem bezogen, dessen Anfangspunkt in a liegt, so muss hiernach

$$m \,.\, d(q^2) = 2 \,.\, X \,.\, dx + 2 \,.\, Y \,.\, dy + 2Z \,.\, dz = 0 \quad . \quad 3)$$

sein, so oft

$$d(r^2) = 2x \,.\, dx + 2y \,.\, dy + 2z \,.\, dz = 0$$

ist, d. h. so oft

$$dz = -\frac{x \,.\, dx + y \,.\, dy}{2}.$$

[1]) Es mag gleich hier bemerkt werden, dass in diesem Werke partielle Differentialquotienten dem Beispiele Jacobi's und Anderer folgend, durch runde ∂ im Zähler und Nenner bezeichnet werden sollen. R.

Dieser Werth in Gleichung 3) gesetzt, giebt

$$\left(X - \frac{x}{2} \cdot Z\right) \cdot dx + \left(Y - \frac{y}{2} \cdot Z\right) \cdot dy = 0$$

für jedes beliebige dx und dz, also auch einzeln

$$X = \frac{x}{z} \cdot Z \text{ und } Y = \frac{y}{z} \cdot Z,$$

d. h. die Resultante muss nach dem Anfangspunkt der Coordinaten, nach dem wirkenden Punkte a, gerichtet sein.

Es müssen folglich in Systemen, welche ganz allgemein dem Gesetze von der Erhaltung der lebendigen Kraft Folge leisten, die einfachen Kräfte der materiellen Punkte Centralkräfte sein".

Anmerkung 2.

Ueber den Ursprung der bewegenden Kraft in der Dampfmaschine, unter Zugrundelegung der Hypothese von der Materialität der Wärme.

Sadi Carnot hat unter Voraussetzung der Körperlichkeit der Wärme eine Erklärung der Erscheinungen in den Dampfmaschinen gegeben, welche, obgleich sie der Wirklichkeit nicht entspricht, doch nicht so sichtlich abgeschmackt ist, als es die Hypothesen waren, welche man erdacht hatte, um nach denselben Voraussetzungen der durch die Reibung entwickelten Wärme Rechnung tragen zu können.

Nach ihm hat die unwägbare Flüssigkeit, deren Anhäufung in verschiedenen Verhältnissen in den Körpern die verschiedenen Wirkungen hervorbringt, die der allgemeine Ausdruck „Wärme" bezeichnet, ein in ihrem Wesen begründetes Streben von einem heissen Körper auf einen kalten überzugehen, genau wie die schweren Körper streben von einem höhergelegenen Orte zu einem tiefergelegenen überzugehen; oder es sollte vielmehr ein ähnliches Streben aus den Wirkungen hervorgehen, welche die Wärmemoleküle auf einander ausüben, und aus denjenigen Wirkungen, welche dieselben von den wägbaren Molekülen erleiden. Folglich würden die Kräfte, welche auf die Wärmemoleküle wirken, jedesmal, wenn eine Ueberführung von Wärme von einem heissen Körper auf einen kalten Körper stattfände, eine positive Arbeit leisten, die man zwar nicht a priori ermitteln könnte, die aber jedenfalls vergleichbar mit der Arbeit der Schwere wäre, die beim Falle eines Wasserstromes geleistet wird.

Dies wäre die wahre motorische Arbeit in der Dampfmaschine; die Wärme, welche aus dem Kessel in den Condensator übergeht, vollführt eine Art von Fall (dies ist der Ausdruck Sadi Carnot's selbst) und die

von der Maschine geleistete Arbeit wäre das Aequivalent dieses ganz mechanischen Vorganges, wie die von einem Wasserrade geleistete Arbeit äquivalent dem Falle des treibenden Baches ist.

Diese Anschauungen haben an sich Nichts, was dem gesunden Menschenverstande widerstrebte oder mit dem allgemeinen Anblicke der Erscheinungen in Widerspruch steht; aber es ist ersichtlich, dass die Voraussetzung der Materialität der Wärme die Annahme der Unzerstörbarkeit derselben mit in sich schliesst, und dass folglich die Dampfmaschine selbst zu folgendem Dilemma Anlass giebt, dessen Lösung von der Erfahrung gefordert werden müsste: entweder die Wärme ist ein körperliches Etwas, dann muss der Dampf genau so viel Wärme nach dem Condensator übertragen, als er dem Kessel entnimmt, oder aber die Wärme ist eine Bewegung besonderer Art, und dann muss ein Theil der Wärme im Gange der Maschine verschwinden und dadurch die äussere Arbeit veranlassen.

Wir haben gesehen, in welchem Sinne sich die Erfahrung ausgesprochen hat.

Anmerkung 3.

Besprechung einiger Versuche Hirn's, welche der Theorie scheinbar widersprechen.

Die Untersuchungen Hirn's sind gelegentlich eines Preises unternommen worden, den die „Physikalische Gesellschaft" in Berlin auf eine numerische Bestimmung des wahren Werthes des mechanischen Aequivalentes der Wärme ausgesetzt hatte. In dem Berichte, den Clausius an die Gesellschaft erstattete, hat dieser auf den Fehler in den Betrachtungen Hirn's über die Dampfmaschine aufmerksam gemacht und eine richtige Erklärung der Versuche desselben gegeben.

Hirn hat sich den Ansichten von Clausius nicht untergeordnet und obgleich er bei Veröffentlichung seiner Abhandlung den Bericht dieses gelehrten Physikers vollständig mit abdruckte, hat er die Richtigkeit seiner ersten Rechnungen aufrecht zu erhalten gesucht und hat sich bemüht, dieselben durch zwei verschiedene Arten von Versuchen zu rechtfertigen; nämlich durch Messung der in einer Dampfmaschine ohne Expansion verbrauchten Wärme und durch Untersuchung der Wärmeerscheinungen, welche den Ausfluss eines Gases unter hohem Druck in das Vacuum oder einen nahezu leeren Raum begleiten.

Es ist vielleicht nicht unnütz zu zeigen, worauf sich der Werth dieser neuen Argumente reducirt.

Nachstehendes enthält die Worte selbst, durch welche Clausius[1]) die Ungenauigkeit der ersten Betrachtungen Hirn's nachweist.

„Es lässt sich auch leicht nachweisen, auf welche Weise dieser Irrthum bei Hirn entstanden ist. Er sagt nämlich zur Rechtfertigung jener Annahme: „Wenn Dampf sich bei demselben Drucke niederschlägt, bei welchem er entstanden ist, so giebt er beim Niederschlagen ebenso viel Wärme ab, als ihm bei seiner Entstehung mitgetheilt werden musste". Dieser Satz ist allerdings richtig, findet aber auf die Dampfmaschine keine Anwendung.

Wenn bei einer Dampfmaschine, welche ohne Expansion arbeitet, der Dampf den Cylinder an der einen Seite des Stempels ganz angefüllt hat, und nun diese Seite mit dem Condensator in Verbindung gesetzt wird, so strömt nur der erste Theil des Dampfes mit seinem vollen Drucke in den Condensator, und der folgende mit allmählich abnehmendem Drucke, und auch dieser Druck entsteht nur dadurch, dass der noch im Cylinder befindliche Dampf sich ausdehnt, und bei dieser Ausdehnung muss der Dampf schon im Cylinder sich bedeutend abkühlen, und sogar, wenn er nicht überhitzt ist, oder ihm von aussen Wärme zugeführt wird, sich schon im Cylinder zum Theil niederschlagen. Um die in jenem Satze enthaltene Bedingung zu erfüllen, müsste der Stempel während des Ausströmens mit solcher Geschwindigkeit zurückgehen, dass der noch im Cylinder befindliche Dampf immer auf dem vollen Drucke erhalten würde. Dann würde aber auch die Gegenkraft, welche der Stempel auf dem Rückgange zu überwinden hätte, ebenso gross sein, als die treibende Kraft auf dem Hingange und Nichts an Arbeit gewonnen sein. Hätte der Verfasser seine Versuche auch auf eine Maschine ohne Expansion ausgedehnt, so würde er ohne Zweifel auch bei dieser gefunden haben, dass die abgegebene Wärmemenge geringer ist, als die aufgenommene."

Diese letzten Worte haben ohne Zweifel Hirn bestimmt, die experimentelle Untersuchung einer Dampfmaschine ohne Expansion vorzunehmen[2]).

Aber es scheint ihm bei dieser neuen Untersuchung nicht gelungen zu sein, alle Schwierigkeiten, die sich derselben entgegenstellten, zu besiegen, da nach seinem eigenen Geständniss „der Physiker in der experimentellen Wissenschaft unübersteigliche Schwierigkeiten finden kann" (dessen Werk, S. 179).

Er sagt wohl, dass er erkannt habe, dass in einer Maschine ohne Expansion der Wärmeaufwand entweder Null sei oder eine zu vernachlässigende Grösse habe, aber neben den Versuchen, welche dieses be-

[1]) Fortschritte der Physik, 1855, Bd. XI, S. 21. Clausius: Bericht über die zur Preisbewerbung eingesandte Arbeit Hirn's: Recherches experimentales sur la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur.

[2]) Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur par Gustave Adolphe Hirn, Paris, 1858. Seite 179.

fremdende Resultat ergeben haben, berichtete er die Ergebnisse eines anderen Versuches, aus dem man eine noch fremdartigere Schlussfolgerung ziehen könnte.

In einer Maschine, in welcher nur Expansion während des fünften Theiles des Kolbenlaufes stattfindet, soll nämlich einmal gleichzeitig Arbeit hervorgebracht und Wärme erzeugt worden sein.

Man muss bezweifeln, dass die neue Versuchsmethode, die zu solchen Schlussfolgerungen geführt hat, der von Hirn bei seinen ersten Versuchen angewendeten Methode vorzuziehen sei.

Die klare und entscheidende Kritik von Clausius bleibt vollkommen in Kraft.

Hirn setzte Clausius noch die Ergebnisse des folgenden Versuches entgegen; in einem Recipienten von Schwarzblech, der von kaltem Wasser umgeben ist, liess er einen Dampfstrahl von hohem Drucke eintreten, dessen Temperatur durch ein Thermometer gemessen wurde, kurz ehe der Dampf die Ausflussöffnung erreichte.

Er sammelte das in einer bestimmten Zeit condensirte Wasser und schloss aus der Temperaturerhöhung des Calorimeters, unter Berücksichtigung der nöthigen Correctionen, auf die durch diese Condensation entbundene Wärme.

Man findet so stets eine grössere Zahl als dem Ausdrucke:

$$p \,.\, [606{,}5 + 0{,}305\, t + 0{,}4805\, (T - t) - \tau],$$

welcher die im Dampfe enthaltene Wärme in dem Moment bezeichnet, in dem er an der Ausströmungsöffnung ankommt, entspricht. Es bezeichnet p das Gewicht des Dampfes, T seine wirkliche Temperatur, t die Temperatur, bei der er unter dem Drucke, den er wirklich besitzt, gesättigt sein würde, und τ die Temperatur des condensirten Wassers, wenn man, entsprechend den Versuchen Regnault's, annimmt, dass 0,4805 die specifische Wärme des Wasserdampfes ist.

Aehnliche Versuche, bei welchen er als Calorimeter den Condensator einer Dampfmaschine wählte, gaben dasselbe Resultat.

Hirn schliesst daraus, dass der gesättigte oder überhitzte Dampf, der sich in einem Abkühlungsgefässe condensirt, in welchem der Druck niedriger als sein augenblicklicher Druck ist, Wärme erzeuge.

Die Thatsache ist merkwürdig und interessant, aber leicht zu erklären.

Der Dampf, welcher die Ausströmungsöffnung verlässt, besitzt eine enorme Geschwindigkeit, die Flüssigkeit, welche aus seiner Condensation hervorgeht, befindet sich dagegen in Ruhe. Während der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand vor sich geht, verschwindet also eine beträchtliche Menge lebendiger Kraft und es findet, gemäss dem neuen Princip, eine Umsetzung dieser lebendigen Kraft in Wärme statt.

Es ist wohl wahr, dass die äussere Arbeit, welche auf den Dampf während seiner Condensation ausgeübt wird, geringer ist, als die, welche

er bei seiner Bildung entwickelt hat, und dieser Umstand vermindert die durch die Condensation entwickelte Wärme, aber es findet keine Compensation statt. Wenn also der Dampf, welcher in den calorimetrischen Apparat eintritt, gesättigter Dampf von fünf Atmosphären ist, so muss man, um ihn zu bilden, jeder Gewichtseinheit Wasser von der Temperatur τ eine Wärmemenge gleich $651 - \tau$ zuführen.

Ein Antheil q' dieser Wärme wird zu einer Vermehrung der lebendigen Kräfte der Moleküle verwendet, ein zweiter Antheil q'' ist der inneren Arbeit äquivalent, welche der Aenderung des Aggregatzustandes entspricht, ein dritter Theil q''' endlich ist das Aequivalent der äusseren Arbeit.

Dieser letzte Theil q''' kann nahezu gleich 44 Wärmeeinheiten angenommen werden, wenn man für die absolute Dichte des bei Atmosphärendruck gesättigten Wasserdampfes den Werth $^1/_{363}$ annimmt, den Clausius theoretisch berechnet hat[1]), und wenn man die sehr kleine Differenz zwischen dem Volumen des Wassers bei τ Grad und bei Null Grad vernachlässigt.

Andererseits gestatten die neueren Arbeiten von Minary und Résal[2]) das Gewicht der Dampfmenge zu bestimmen, welche in fünf Minuten aus einem Kessel von fünf Atmosphären Druck durch eine Oeffnung von 0,007 Meter Durchmesser ausströmt, wenn sich diese Oeffnung am Ende eines Rohres von 0,15 Meter Durchmesser befindet; diese Dampfmenge beträgt 10,6 Kilogramme.

Hieraus folgt leicht unter Berücksichtigung des vorstehenden Werthes für die Dichte und wenn man ferner für den Contractionscoefficienten des Strahles den Werth 0,44 annimmt (einen Werth, welchen die Unternehmer dieser Versuche selbst gegeben haben), dass die Ausströmungsgeschwindigkeit ungefähr 600 Meter pro Secunde beträgt, und dass mithin jedes Kilogramm Dampf, welches unter den den Versuchen Hirn's entsprechenden Bedingungen entweicht, ungefähr eine lebendige Kraft von 180 000 Kilogrammetern besitzt, deren Wärmeäquivalent wenig niedriger als 400 Einheiten ist. Man sieht also, dass wenn auch die äussere Arbeit nicht erscheint, mehr als Compensation stattfindet, und dass die Zerstörung der lebendigen Kraft mehr als genügend wäre, um die von Hirn beobachtete Erscheinung zu erklären. Selbst ein beträchtlicher Irrthum über den Contractionscoefficienten würde diese Schlussfolgerung nicht beeinträchtigen.

Es ist nicht unnütz zu bemerken, dass die lebendige Kraft, welche dem Dampfe innewohnt, wenn er die Oeffnung verlässt, selbst eine Umsetzung der Wärme ist, welche er im Kessel besass, und dass folglich der Dampf in dem Momente, in welchem er die Oeffnung verlässt, sich

---

[1]) Die theoretischen Werthe von Clausius (Abhandlungen, Bd. I, S. 72) sind durch die Versuche von Fairbairn und Tate bestätigt worden (Proc. of the Royal Soc. 1860, in Phil. Mag. 4. Ser., Bd. XXI, S. 230 und Comptes rendus, Bd. LII, Seite 706.) — [2]) Annales des mines, Bd. XVIII, S. 653.

nicht mehr in demselben Zustande befinden kann, in dem er sich im Inneren des Kessels in einiger Entfernung von der Oeffnung befand.

Anmerkung 4.

Ueber ein Theorem von Coriolis.

Das folgende Theorem, welches Coriolis in seinem classischen Werke über die Berechnung der Leistungen der Maschinen[1]) gegeben hat, ist in gewissem Sinne die Erklärung des allgemeinen Gesetzes, welches wir auszusprechen versucht haben.

„Die Summe der lebendigen Kräfte eines Systemes von Molekülen, welcher Art auch die Bewegungen sein mögen, kann in drei Theile zerfallen:

1) Die lebendige Kraft, welche alle Moleküle haben würden, wenn man sich dieselben in den Schwerpunkt des Systemes übertragen denkt.

2) Die Summe der lebendigen Kräfte, welche dieselben Moleküle besitzen würden, wenn man voraussetzte, dass dieselben in derselben relativen Anordnung, in der sie sich befinden, einen Körper von unveränderlicher Gestalt bildeten, welchem man die mittlere Bewegung um den Schwerpunkt ertheilt hätte.

3) Die Summe lebendiger Kräfte, welche den Molekülen zukommen, zufolge relativer Geschwindigkeiten, welche sie gegen Coordinatenebenen besitzen, die an der mittleren Rotationsbewegung Theil nehmen.

In den Arbeitsgleichungen hat man gewöhnlich nur Rücksicht auf die beiden ersten Theile dieser Summe genommen, d. h. auf die lebendigen Kräfte, die aus der allgemeinen fortschreitenden und der drehenden Bewegung der Körper folgen; dem dritten Theile trug man meist nur dann Rechnung, wenn die Schwingungen äusserlich merklich waren, wenn z. B. Schallschwingungen stattfanden.

Der Grundgedanke der neuen Theorie ist es, diesen dritten Theil in der Wärme zu suchen.

Es ist ausserdem klar, dass die Wirkung der mechanischen Kräfte in den meisten Fällen alle drei Arten lebendiger Kräfte hervorbringen wird, und dass man ebenso wenig ein Recht hat, die Veränderungen der lebendigen Kraft der Wärme zu vernachlässigen, als die äusserlich bemerkbaren lebendigen Kräfte. Man kann sogar hinzufügen, dass sich die Umsetzung äusserlich sichtbarer lebendiger Kräfte in lebendige Kraft

---

[1]) Coriolis, Traité de la mécanique des corps solides et du calcul de l'effet des machines, Zweite Auflage. S. 92.

der Wärme unaufhörlich vor unseren Augen in der Natur vollzieht und dass hauptsächlich auf diesem Wege die Schwingungen eines Systemes um seine stabile Gleichgewichtslage erlöschen.

Anmerkung 5.

Ueber das Ausdehnungsgesetz der Gase.

Das Ausdehnungsgesetz der Gase wurde bis zu den Versuchen von Magnus und von Regnault von allen Physikern für genau gehalten; es wird allgemein das Gay-Lussac'sche Gesetz genannt.

Meiner Ansicht nach wäre es richtiger, es das Gesetz von Charles zu nennen. Den wesentlichen Inhalt dieses Gesetzes, nämlich die angenäherte Uebereinstimmung der Ausdehnung verschiedener Gase und folglich die Proportionalität aller dieser Ausdehnungen mit der Temperatur, welche durch ein Thermometer bestimmt wird, welches selbst durch irgend ein Gas gebildet wird, hat Charles auf die einfachste Weise nachgewiesen.

Das Gefäss einer Art von Quecksilberbarometer war mit Gas gefüllt; der Apparat wurde nach einander der Wirkung zweier verschiedener Temperaturen ausgesetzt (es war dies die Temperatur der Umgebung und die des kochenden Wassers) und das Aufsteigen des Quecksilbers in der Barometerröhre beobachtet. Charles fand, dass dieses Aufsteigen für Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure gleich gross war, und mehr bedurfte es nicht, um festzustellen, dass der Ausdehnungscoefficient dieser verschiedenen Gase nahezu derselbe ist, wenn auch der Werth dieses gemeinschaftlichen Coefficienten auf diese Weise nicht mit Genauigkeit bestimmt werden konnte [1]).

Gay-Lussac hat zu diesem Ergebniss nur eine Messung des Ausdehnungscoefficienten hinzugefügt, die um ungefähr $^1/_{30}$ ungenau war.

Man kann sogar sagen, dass dadurch der Fortschritt der Wissenschaft einigermaassen aufgehalten worden ist, dass er als ein absolutes Gesetz darstellte, was lediglich ein angenäherter Ausdruck war.

Nach Charles dehnen sich die auflösbaren Gase um nicht so viel aus, als die Gase, die wir oben angeführt haben. Man weiss nicht genau, von welchen auflöslichen Gasen Charles hat sprechen wollen, aber es ist wahrscheinlich, dass es dieselben sind, über welche Gay-Lussac ebenfalls Versuche angestellt hat, nämlich schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure, und von welchen er angab, dass sie denselben Ausdehnungscoefficienten wie Luft besässen.

Man weiss jetzt, dass der Ausdehnungscoefficient der schwefligen

---

[1]) Die Versuche von Charles sind von Gay-Lussac selbst in seiner Abhandlung über die Ausdehnung der Gase, Ann. de Chim., Bd. XLIII, Seite 157, berichtet worden.

Säure um $^1/_{15}$ höher ist, als derjenige der Luft. In diesem wichtigen Punkte hatte also Charles sogar gegen Gay-Lussac Recht; und so unvollkommen man seine Art zu experimentiren auch finden mag, eine Untersuchungsmethode, welche Differenzen von $^1/_{15}$ der zu messenden Grösse nicht angegeben hat, ist ihr nicht wesentlich überlegen.

Anmerkung 6.

Ueber die innere Arbeit in Krystallen und einigen Flüssigkeiten.

In den Flüssigkeiten und nicht krystallisirten festen Körpern ist es möglich, dass bei einer einfachen Temperaturerhöhung keine innere Arbeit stattfindet, in dem Falle nämlich, dass gleichzeitig keine Volumenänderung eintritt.

Es verhält sich aber ohne Zweifel in den krystallisirten festen Körpern wesentlich anders, mindestens bei denjenigen, die nicht zum tesseralen Systeme gehören. Die ungleiche Ausdehnung nach verschiedenem Sinne, die in diesen Körpern durch die Wirkung der Wärme hervorgebracht wird, gestattet nicht vorauszusetzen, dass, sobald man die Ausdehnung durch ein genügendes Anwachsen des Druckes hindert, auch keine Aenderung in der Anordnung der Moleküle stattfinde.

Wenn z. B. ein Kalkspathkrystall erhitzt und gleichzeitig derart comprimirt wird, dass sein Volumen constant bleibt, so strebt der Krystall während der Einwirkung der Wärme sich in der Richtung der Hauptaxe zu verlängern und sich in der dazu senkrechten Richtung zusammenzuziehen; es ist gewiss, dass, wenn auch keine Volumenänderung eintritt, eine Aenderung der Gestalt stattfindet und folglich eine innere Arbeit sich vollzieht. Selbst wenn man durch eine passende Vertheilung von Drücken und Zügen auf die äussere Oberfläche sowohl eine Volumen- als auch eine Gestaltsänderung verhindert, so würde doch noch eine Aenderung in der relativen Richtung der Moleküle stattfinden, wenn nicht in der relativen Lage ihrer Schwerpunkte.

Es wird dies wenigstens durch die ungleiche Aenderung der optischen Eigenschaften nach verschiedenen Richtungen äusserst wahrscheinlich gemacht, welche im Allgemeinen aus der Einwirkung der Wärme auf den Krystall folgt und welche durch die einfache Ungleichheit der Ausdehnungen nicht erklärlich zu sein scheint.

Es ist vorauszusehen, dass selbst in einer Flüssigkeit jede Temperaturänderung dann von einer merklichen inneren Arbeit begleitet sein wird, auch wenn das Volumen sich nicht ändert, wenn sich die Flüssigkeit dem Punkte des Festwerdens nähert, wenn also die regellose Anordnung der Moleküle, welche den flüssigen Zustand charakterisirt, strebt,

einer regelmässigen Anordnung, wenn nicht der ganzen Masse, doch mindestens ihrer verschiedenen Theile zu weichen.

Man sieht hieraus, wie sehr gewissenhaft man sein muss, ehe man annehmen darf, dass die innere Arbeit unter gegebenen Umständen Null sei; die Unveränderlichkeit der mittleren Abstände der Moleküle garantirt dieselbe keineswegs.

So kann z. B. Wasser, welches unter die Temperatur abgekühlt wird, bei welcher das Maximum seiner Dichte stattfindet, allmählich bei zwei verschiedenen Temperaturen, von welchen die eine über, die andere unter vier Grad liegt, unter demselben Drucke dasselbe Volumen annehmen. Die äussere Arbeit zwischen diesen beiden Zuständen ist, ihrer Definition zufolge, Null; nichts aber berechtigt uns anzunehmen, dass es die innere Arbeit ebenfalls sei. Man kann die Anomalie des Dichtigkeitsmaximums überhaupt kaum anders begreifen, als dass man sich vorstellt, dass die relative Richtung der Moleküle um so mehr aufhört vollkommen regellos und unbestimmt zu sein, je mehr man sich dem Gefrierpunkte nähert, und dass, wenn bei zwei verschiedenen Temperaturen das Volumen das nämliche ist, ohne dass die Anordnung der Moleküle in beiden Fällen dieselbe ist, der Uebergang von einer Temperatur zur anderen von einer merklichen inneren Arbeit begleitet sei.

Anmerkung 7.

Ueber eine unrichtige Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme.

Verschiedenen Physikern, unter diesen zumal Kupffer und Masson, schien folgende Betrachtung zulässig zu sein, und die Werthe, welche dieselbe für das mechanische Aequivalent der Wärme ergab, entfernten sich scheinbar nicht zu weit von den richtigen Werthen.

Es bezeichne P einen Zug, welcher, wenn er gleichförmig auf die äussere Oberfläche der Volumeneinheit eines Körpers ausgeübt würde, eine Ausdehnung Δ hervorbrächte, welcher derjenigen gleich ist, welche durch die Temperaturerhöhung von 1 Grad erfolgt.

Die Arbeit dieser Kraft, die man aufwenden muss, um diese Ausdehnung, um die es sich handelt, hervorzubringen, ist $P \,.\, \Delta$.

Andererseits muss man dem Körper, um ihn um dieselbe Grösse durch die Wirkung der Wärme auszudehnen, eine Wärmemenge mittheilen, welche gleich dem Producte aus der specifischen Wärme c_p, mit dem Gewichte der Volumeneinheit, d. h. mit der Dichte D ist.

Wäre die Arbeit $P.\,\Delta$ das mechanische Aequivalent dieser Wärmemenge, so erhielte man die Beziehung [1]):

[1]) Dies ist ungefähr die Form, unter welcher Masson die Betrachtung Kupffer's in seiner Abhandlung: Ueber die Beziehung der physikalischen Eigenschaften der Kör-

$$P \,.\, \Delta = J \,.\, c_p \,.\, D,$$

welche nach Kupffer durch die Erfahrung bestätigt würde.

Es bedarf keiner grossen Aufmerksamkeit, um zu verstehen, in wiefern diese Betrachtungsweise mangelhaft ist. Die Wärmemenge $c_p \,.\, D$ wird nothwendigerweise aus drei Theilen bestehen, nämlich 1) der Zunahme der Summe der lebendigen Kräfte, 2) dem mechanischen Aequivalente der inneren Arbeit, 3) dem Aequivalente der äusseren Arbeit.

Dieser dritte Theil wäre Null, wenn die Ausdehnung im luftleeren Raume stattgefunden hätte; unter den gewöhnlichen Bedingungen, unter welchen solche Experimente angestellt werden, findet diese Ausdehnung unter dem atmosphärischen Drucke statt und daher kann dieser dritte Theil gegen den zweiten vernachlässigt werden.

Wesentlich anders verhält es sich mit dem ersten Theile, diesen darf man nicht vernachlässigen, wenn man damit nicht stillschweigend die Annahme zulassen will, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen im Verhältniss zur specifischen Wärme bei constantem Drucke unmerklich sei. Man kann also die innere Arbeit nicht als mechanisches Aequivalent der ganzen Grösse $c_p.\, D$ ansehen. Es ist ausserdem sehr zweifelhaft, ob der Ausdruck $P \,.\, \Delta$ genau der Werth der inneren Arbeit ist, denn $P.\Delta$ ist die Arbeit der Kräfte, welche durch ihre mechanische Wirkung eine Ausdehnung gleich Δ unter der Voraussetzung hervorbringen, dass die Temperatur des Körpers constant bleibt. Findet ausserdem nirgends eine Entwickelung merklicher Geschwindigkeiten statt, so ist sie immer nur unter denselben Umständen der Ausdruck der inneren Arbeit. Nichts aber berechtigt uns, diese innere Arbeit gleich derjenigen zu setzen, die stattfindet, wenn der Körper sich durch Einfluss der Wärme bei Aenderung seiner Temperatur ausdehnt. Diese beiden Arbeitsmengen sind gewiss von derselben Grössenordnung und ändern sich in demselben Sinne, wenn man von einem festen Körper zum anderen übergeht, aber es ist mindestens zweifelhaft, ob beide identisch sind.

Alles was man im Allgemeinen sagen kann, ist, dass der Widerstand gegen den Zug ein sicheres Zeichen der Grösse der molekularen Kräfte ist, und dass ein beträchtlicher Theil der Wärme, die man einem Körper mittheilt, um ihn zu erwärmen, verwendet wird, um gerade diese Kräfte zu überwinden; die specifische Wärme und der Widerstand gegen den Zug, oder der Elasticitätscoefficient, der dessen Maass ist, ändern sich in demselben Sinne bei Körpern einer bestimmten Kategorie, z. B. bei den Metallen.

Dieselbe, etwas oberflächliche Regel, lässt sich auch auf die latente

---

per (Ann. de Chim. et de Phys., 3. Serie, Bd. LIII, S. 256) wiedergiebt. Es ist wahrscheinlich, dass diese Interpretation die Gedanken des gelehrten Directors des physikalischen Observatoriums von St. Petersburg genau wiedergiebt, aber man kann sich nicht dafür verbürgen, da im Originaltext der Abhandlung anstatt des deutlichen und scharfen Ausdruckes: „Arbeit“ fortwährend die Worte: „mechanische Wirkung“ gebraucht sind, die keine bestimmte Bedeutung im gewöhnlichen Sprachgebrauche der Mathematik haben. (Bulletin de la classe des sciences physiques et mathématiques de l'Académie de St. Petersbourg, Bd. X und Pogg. Annalen, Bd. LXXXVI, S. 310.) V.

Wärme der Schmelzung anwenden und daher kommt es, dass Person dazu geführt wurde, zwischen den Elasticitätscoefficienten und den Schmelzwärmen verschiedener Metalle eine numerische Beziehung aufzufinden, die man angenähert als durch die Erfahrung bewiesen ansehen kann; es ist aber unmöglich, dieselbe aus einer strengen Theorie herzuleiten.

Es ist möglich, dass die Formel Kupffer's die gleiche Art von Werth besitzt, wie die Formel von Person und dass sie der angenäherte Ausdruck einer Beziehung ist, welche die Theorie unfähig ist aufzustellen.

Wir haben in der That nicht bewiesen, dass diese Formel falsch ist, sondern einfach nur, dass man dieselbe nicht durch irgend welche Betrachtung a priori ableiten kann; betrachtet man diese allgemeine Thatsache unter der besonderen Gestalt, dass die Elasticitätscoefficienten und die specifische Wärme sich in demselben Sinne ändern, so ist es ebenso zulässig und ebenso werthvoll diese Beziehung mit der Erfahrung zu vergleichen, wie dies mit jeder anderen der Fall sein würde.

Jedenfalls könnte man einer solchen Vergleichung keinen endgültigen Werth beilegen, wie dies Kupffer versucht hat. Um das Gewicht P als Function des Elasticitätscoefficienten zu ermitteln, bediente sich Kupffer einer alten Formel von Poisson, von welcher man jetzt weiss, dass sie ungenau und zwar sehr wahrscheinlicher Weise nicht für alle Körper in gleicher Weise ungenau ist. Daraus folgt, dass ein Factor, den Kupffer in seinen Rechnungen als constant betrachtet, sich von einem Metall zum anderen ändert, und da diese Aenderung noch nicht für alle Metalle gemessen ist, die Kupffer betrachtet hat, so ist es nicht einmal möglich, in seinen Rechnungen die nöthigen Correctionen einzuführen und den empirischen Werth seiner Formeln einer strengen Prüfung zu unterwerfen.

Anmerkung 8.

Ueber die Körper, die sich unter Einwirkung der Wärme zusammenziehen.

Es ist fast unnöthig, zu bemerken, dass wenn eine der ausnahmsweisen Erscheinungen betrachtet wird, wie z. B. die Schmelzung des Eises und die Volumenänderung des Wassers unter 4^0, bei welchem die Einwirkung der Wärme eine Volumenverminderung der Körper hervorruft, die Betrachtung umgekehrt werden müsste. Man würde eine Periode betrachten, in welcher die Körper sich ausdehnen während sie sich abkühlen und folglich würde eine äussere Arbeit L geleistet, während eine Wärmemenge Q abgegeben würde; in einer zweiten Periode, welche nicht genau die Umkehrung der ersten wäre, würde der Körper durch Anwendung einer äusseren Arbeit L' und unter Aufnahme einer

Wärmemenge Q' in seinen ursprünglichen Zustand zurückkommen. Wäre L' kleiner als L, so wäre hier schliesslich eine äussere Arbeit $L - L'$ erzeugt worden, gleichzeitig müsste nothwendiger Weise eine äquivalente Absorption von Wärme stattfinden; Q' müsste grösser als Q sein; man hätte dann die Gleichung

$$L - L' = J \,.\, (Q' - Q).$$

Das Beispiel von Körpern, die sich innerhalb gewisser Temperaturgrenzen unter dem Einflusse der Wärme zusammenziehen, ist geeignet, wieder den Betrachtungen näher zu rücken, die den Gegenstand der vorhergehenden Anmerkung ausmachten. Beschränkt man sich darauf, die äussere Arbeit mit derjenigen Wärmemenge zu vergleichen, die man dem Körper in ein und derselben Transformation entzogen oder mitgetheilt hat, um ihn aus einem gegebenen Zustande in einen anderen überzuführen, so würde man zu der eigenthümlichen Schlussfolgerung gelangen, dass sowohl die Schöpfung als auch die Vernichtung von Wärme zu einer Arbeitsleistung Anlass geben könne.

Nichts ist geeigneter recht sichtlich zu zeigen, wie nothwendig es ist, die Arbeit der Molekularkräfte zu berücksichtigen. Bringt man durch eine locale Erschütterung, oder durch Berührung mit einem Stücke schon gebildeten Eises, oder selbst durch das Einbringen eines einfachen Staubkörnchens, eine Wassermasse bei Nullgrad zum Gefrieren, so führen die Molekularkräfte, die durch den Einfluss einer dieser zufälligen Ursachen zur Thätigkeit angeregt worden sind, die Moleküle der Flüssigkeit in diejenigen Stellungen, welche ihnen im festen Körper zukommen, und die positive Arbeit, die sich bei diesem Vorgange vollzieht, hat gleichzeitig die entbundene Wärme und die durch die Ausdehnung hervorgebrachte äussere Arbeit zum Aequivalent. Schmilzt man umgekehrt das Eis, so ist die Wärme, die man ihm mittheilen muss, aus ähnlichen Ursachen das Aequivalent des Ueberschusses der inneren Arbeit über die äussere. In den gewöhnlichen Fällen ist im Gegentheil die bei der Schmelzung aufgenommene und beim Festwerden entwickelte Wärme das Aequivalent der Summe und nicht der Differenz aus der inneren Arbeit und aus der äusseren Arbeit.

Wird ferner ein Kautschukstreifen durch einen Zug verlängert, so ist diese Verlängerung von einer Temperaturerhöhung begleitet, die Temperatur eines Metalldrahtes wird dagegen unter gleichen Umständen erniedrigt; dieser Gegensatz rührt davon her, dass die Wärme die Metalle ausdehnt und beim Kautschuk eine Zusammenziehung veranlasst. Dies ist ein Punkt, den Joule[1]) vollständig aufgehellt hat.

---

[1]) Joule, Phil. Mag., Bd. XIV, S. 227, 1857; Ann. de Chim. et de Phys., Bd. LII, S. 226; Thomson, Phil. Mag. (1857), Bd. VIII, S. 504. Man sehe hierüber noch: Tyndall, Die Wärme als eine Art der Bewegung, 2. Aufl. S. 115; ferner Villari, Pogg. Ann., Bd. CXLIV, S. 274; Schmulewitsch, Vierteljahresschrift der naturforsch. Gesellschaft in Zürich, Jahrgang XI, Heft 3 und Pogg. Ann., Bd. CXLIV, S. 280.
An nicht vulcanisirtem Kautschuk ist diese Eigenschaft von Gough im Jahre

Anmerkung 9.

Ueber calorimetrische Messungen, bei welchen man auf die äussere Arbeit nicht Rücksicht genommen hat.

Die Nothwendigkeit, bei allen Erscheinungen, die von den Wirkungen der Wärme abhängen, auf die äussere Arbeit Rücksicht zu nehmen, könnte fast zu der Befürchtung Anlass geben, dass der grösste Theil der calorimetrischen Messungen mit einem fundamentalen Fehler behaftet wäre, da dieselben zu einer Zeit ausgeführt worden sind, in der man das Princip der mechanischen Wärmetheorie noch kaum ahnte. Bei einiger Aufmerksamkeit jedoch bemerkt man, dass diese Sorge nicht gerechtfertigt ist. Wenn man streng sein will, muss man ohne Zweifel zugeben, dass die specifischen Wärmen, latenten Wärmen immer vom äusseren Drucke abhängen, unter dem sich die Körper ausdehnen oder ihren Aggregatszustand ändern, aber unter gewöhnlichen Umständen ist für feste Körper und Flüssigkeiten die äussere Arbeit so gering, dass aus dieser Abhängigkeit nur äusserst schwache Correctionen folgen können, die fast immer, selbst für die empfindlichste Messmethode unmerklich sind.

Für die Gase ist der Einfluss, um den es sich handelt, so erheblich, dass man immer auf denselben Rücksicht genommen hat und dass man es immer als unerlässlich angesehen hat, den Druck eines Gases, dessen specifische Wärme man beispielsweise untersucht, genau anzugeben. Nur bei den Dämpfen können Fehler begangen worden sein und noch begangen werden.

Jede Untersuchung über die latente Wärme der Verdampfung, bei der man nicht auf den Dampf, der sich condensirt, eine äussere Arbeit wirken gelassen hat, die ebenso gross als die Arbeit ist, die er bei seiner Bildung entwickelt hat, ist in einem wesentlichen Punkte fehlerhaft und kann keine zuverlässigen Resultate liefern.

Mit gutem Rechte hat sich daher Regnault in seinen Untersuchungen über die latenten Wärmen der Verdampfung des Wassers eingehend damit beschäftigt, in allen Theilen seines Apparates einen gleichen Druck her-

---

1806 entdeckt worden, Nicholson's Journ., Bd. XIII, S. 305 und daraus in Gehlen's Journ., Bd. IX, S. 217.

Neuerer Zeit hat Reusch, Pogg. Ann., Bd. CXLIV, S. 315 ähnliche Erscheinungen auch an dem Guttapercha beobachtet.

Govi schreibt die Erwärmung dieser Körper durch Zug zahlreichen Gaseinschlüssen zu, die sich in unzähligen kleinen Höhlungen dieser Masse befinden sollen. Diese Gasmengen würden durch Zug comprimirt, entwickelten Wärme und bei der Zusammenziehung des Kautschuks dehnten sich die Höhlungen und in ihnen das Gas aus und kühlte sich ab; hierdurch würde das abweichende Verhalten bedingt. Ehe diese Gaseinschlüsse nicht factisch nachgewiesen sind, dürfte diese Erklärungsweise jedoch als höchst problematisch anzusehen sein. R.

zustellen. Die neue Theorie ist weit davon entfernt, den Werth der durch diesen hervorragenden Physiker erhaltenen Zahlen irgendwie zu vermindern, sie vermehrt vielmehr ihr Gewicht und bedient sich derselben, um zu neuen Resultaten zu gelangen; wohl aber beraubt sie äusserst zahlreiche Bestimmungen, bei welchen diese principielle Vorsicht vernachlässigt worden ist, jeder Vertrauenswürdigkeit und Dauer.

Anmerkung 10.

Theorie der Constitution der Gase.

Denkt man sich in einem begrenzten Raume eine grosse Zahl von Molekülen durch solche Zwischenräume getrennt, dass ihre gegenseitigen Wirkungen unmerklich sind, und setzt man ausserdem voraus, dass sich diese Moleküle in Ruhe befinden, so ist ersichtlich, dass dieselben durchaus keinen Einfluss auf einander ausüben, und dass der Zustand eines Theiles dieser Moleküle irgend welche Aenderung erleiden kann, ohne dass der Zustand des übrigen Theiles davon im geringsten berührt würde. Auf Körper, welche dieses System begrenzten, würde dann keine dem Drucke ähnliche Wirkung ausgeübt werden. Einzelne Moleküle können sich zwar in so geringer Entfernung von den begrenzenden Körpern befinden, dass sie auf diesen wirken; aber zufolge der Annahme über den mittleren Abstand dieser Moleküle wird die Zahl solcher Moleküle sehr gering im Vergleich zur Zahl der Moleküle sein, die zusammen wirken müssen, um den Druck einer Flüssigkeit auf einen festen Körper oder auf eine andere Flüssigkeit hervorzubringen.

Gewiss gleicht Nichts weniger einem Gase, als dieses zusammenhangslose und indifferente Haufwerk, das man kaum ein System nennen kann; wir haben indessen im Texte gesehen, dass es nicht leicht möglich ist, die Annahme fallen zu lassen, dass in den Gasen die reciproken Abstände der Moleküle unvergleichlich viel grösser als in jeder anderen Classe von Körpern sind. Schreibt man jedoch diesen Molekülen eine Bewegung zu, so ändert sich Alles und die bekannten Eigenschaften der vollkommenen Gase ergeben sich als nothwendige Folgerungen aus dieser Annahme.

In Folge ihrer Bewegungen werden sich die Moleküle unter einander und gegen die Begrenzung des Raumes, in dem sie enthalten sind, anstossen; es wird nicht lange dauern, so stellt sich ein mittlerer Zustand her, dessen Haupteigenschaften leicht zu erkennen sind. Wegen der Grösse des molekularen Abstandes müssen sich fast alle Moleküle in einem gegebenen Augenblicke so bewegen, als ob sie keiner Kraft unterworfen wären, d. h. sie werden sich in geraden Linien und mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit bewegen, die im Endzustande allen Molekülen gemeinsam, aber bei verschiedenen Molekülen verschieden gerichtet ist.

Moleküle, die zufälliger Weise in einem Augenblicke einander näher gekommen sind, wirken auf einander und beeinflussen gegenseitig sowohl die Gestalt ihrer Bahnen, als die Grösse ihrer Geschwindigkeiten; aber diese Aenderungen dauern nur eine sehr kurze Zeit, nach derselben werden sich die Moleküle wieder von einander entfernen und in die allgemeinen Bedingungen des Systems zurückkehren. Es können sich aber auch einzelne Moleküle in centralem oder schiefem Stosse treffen; da aber so wohl die Massen als die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle nach der Hypothese unter sich gleich sind, so können die Geschwindigkeiten durch den Stoss nur ihre Richtung, nicht aber ihre Grösse ändern. Man sieht also, dass man, um die Wirkung zu finden, welche das System gegen die begrenzenden Wandungen ausübt, für den wirklichen Zustand einen angenommenen setzen kann, in welchem sich alle Moleküle ohne Aufhören in gerader Linie nach allen denkbaren Richtungen bewegen, ohne sich jemals zu treffen.

Sind die Wände unbeweglich und vollkommen elastisch, so wird jedes anstossende Molekül zurückgeworfen, dabei ändert dasselbe seine Richtung, behält jedoch seine Geschwindigkeit bei, so dass der gesammte Zustand des Systems unveränderlich bleibt. Setzen wir voraus, dass diese Bedingung erfüllt sei und untersuchen, welche Kraft man auf eine Wand von gegebener Oberfläche ausüben muss, mit welchem Gewichte man z. B. dieselbe belasten muss, um sie unbeweglich zu erhalten. Diese Kraft muss fähig sein, die normale Composante der Geschwindigkeit jedes der Moleküle zu ändern, welche in einer gegebenen Zeit gegen die Wand stossen, oder was auf dasselbe hinauskommt, ihnen eine normale Geschwindigkeit von entgegengesetztem Vorzeichen und einer Grösse zu ertheilen, die doppelt so gross, als diese Composante ist.

Dieselbe muss also ersichtlich proportional der Geschwindigkeit der gleichförmigen Bewegung der Moleküle und ihrer Masse sein. Sie muss aber auch ausserdem noch proportional der Zahl von Molekülen sein, die in einer gegebenen Zeit die Wand treffen, d. h. proportional der Zahl von Molekülen, die sich in der Volumeneinheit befinden, und ferner noch ein zweites Mal proportional ihrer Geschwindigkeit, denn die Zeit, welche ein bestimmtes Molekül braucht, um den Raum zwischen zwei Wänden zu durchlaufen, ist, wie leicht erkannt werden kann, umgekehrt proportional der Geschwindigkeit; folglich ist die Zahl der Stösse, welche ein und dasselbe Molekül gegen dieselbe Wand in einer gegebenen Zeit vollführt, ebenfalls der Geschwindigkeit proportional.

Der Druck also, den man ausüben muss, ist einmal proportional der Masse und Zahl der Moleküle, die in der Volumeneinheit enthalten ist, und zweimal proportional ihrer Geschwindigkeit, er ist also proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit.

Die Proportionalität zwischen Druck und Zahl der Moleküle ist nichts Anderes, als die Proportionalität zwischen Druck und Dichte, und das ist das Mariotte'sche Gesetz.

Die Proportionalität mit der Masse der Moleküle und mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ist ebenfalls leicht zu interpretiren.

Geht man aus von den heutzutage angenommenen Ansichten über das Wesen der Wärme, so kann man die Geschwindigkeit der Moleküle als ein Kennzeichen der Temperatur des Gases ansehen, welches sich in demselben Sinne ändert, als die Temperatur selbst. Hieraus ergiebt sich eine theoretische Definition der Gleichheit der Temperaturen. Man sagt, zwei Gase besitzen dieselben Temperaturen, sobald als dieselben unter demselben Drucke mit einander in Verbindung gesetzt, gegenseitig ihren Zustand nicht ändern. Nimmt man aber an, dass bei zwei verschiedenen Gasen unter gleichen Verhältnissen im gleichen Volumen gleich viel Moleküle enthalten sind, so besitzen also zwei solche Gase gleiche Temperaturen, wenn in beiden die Producte aus der Masse eines Moleküles und dem Quadrate der Geschwindigkeit gleich sind.

Die Gleichheit der lebendigen Kräfte der Moleküle schliesst also die Gleichheit der Temperatur in sich ein.

In anderen Ausdrücken kann man sagen, die lebendige Kraft der Moleküle ist eine Function der Temperatur, die für alle Gase dieselbe ist; die Proportionalität des Druckes mit dieser lebendigen Kraft bezeichnet also, dass in allen Gasen die Beziehung zwischen Druck und Temperatur dieselbe ist. Aus dieser Uebereinstimmung, in Verbindung mit dem Mariotte'schen Gesetz, leitet man leicht die Uebereinstimmung der Ausdehnungscoefficienten ab. Kommt man ausserdem überein, wie es üblich ist, die Temperatur mit Hülfe des Luftthermometers zu bestimmen, so weiss man, dass wenn man diese Temperatur mit t und den Ausdehnungscoefficient mit α bezeichnet, der Druck bei constantem Volumen proportional dem Ausdrucke

$$\frac{1}{\alpha} + t \text{ oder } 273 + t \text{ ist.}$$

Die lebendige Kraft der Moleküle ist also proportional der Temperatur, gemessen an einem Thermometer, bei welchem man von -273^0 ausgeht. Bei dieser Temperatur von -273^0 würde die lebendige Kraft der Moleküle also Null sein, oder man könnte sagen, bei dieser Temperatur enthält das Gas keine Wärme mehr; der absolute Nullpunkt der Temperatur wäre erreicht, und das Gas würde alsdann aufhören ein Gas zu sein und sich in jenes träge Haufwerk von unabhängigen und unbeweglichen Atomen verwandeln, welches wir vor Kurzem näher charakterisirt haben.

Nimmt man endlich in Uebereinstimmung mit allen Chemikern an, dass unter demselben Drucke alle einfachen Gase in gleichem Volumen dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, so sind die Aenderungen der Temperatur proportional den Aenderungen der jedem Moleküle eigenthümlichen lebendigen Kraft, man erkennt also, dass, um gleiche Volumina verschiedener Gase um dieselbe Anzahl von Graden zu erwärmen, dieselbe Wärmemenge nöthig ist. Diese Schlussfolgerung ist unmittelbar

einleuchtend, wenn die Temperaturerhöhung ohne Aenderung des Volumens stattfindet, sie wird es aber auch, wenn eine Volumenänderung stattfindet, wenn man die Formeln auf Seite 32 berücksichtigt.

Die charakteristischen Eigenschaften vollkommener Gase finden somit auf einfache und natürliche Weise ihre Erklärung. Der Begriff des „vollkommenen Gaszustandes“ selbst ist scharf definirt und es ist leicht einzusehen, was eigentlich unvollkommene Gase sein mögen, die nicht streng dem Mariotte'schen Gesetze folgen, deren Ausdehnungscoefficient sich mit dem Drucke ändert, und die bei gleichem Volumen nicht dieselbe Wärmecapacität besitzen, wie Luft oder Sauerstoff. In dem Systeme getrennter und sich nach allen Seiten lebhaft bewegender Moleküle, welches wir weiter oben betrachtet haben, hat man vorausgesetzt, dass in einem gegebenen Augenblicke die Anzahl der Moleküle, deren Bewegung nicht geradlinig und gleichförmig ist, unerheblich im Vergleich mit der Zahl von Molekülen sei, deren Bewegung dieser doppelten Bedingung genügt, oder was auf dasselbe hinauskommt, dass für jedes Molekül die Dauer der Epoche der Störungen unmerklich sei, gegenüber dem Zeitraume, in welchem die Bewegung gleichförmig ist. Nimmt man nun an, dass das Verhältniss dieser beiden Dauern zwar sehr klein bleibt, aber eine merkliche Grösse annimmt, so können die Betrachtungen, die oben angestellt worden sind, nicht mehr in aller Strenge wiederholt werden, und ihre Folgerungen werden nicht mehr mit aller Strenge die Eigenschaften des Systems darstellen, sondern sie werden dann nur als ein mehr oder weniger angenäherter Ausdruck der wirklichen Eigenschaften anzusehen sein. Es ist ausserdem klar, dass je mehr man den gegenseitigen Abstand der Moleküle verkleinert, d. h. je mehr man ein Gas verdichtet, um so weniger wird man Aussicht haben, vollkommen gleichförmige Bewegungen zu erhalten, und je mehr wird man sich folglich von den Bedingungen des vollkommenen Gaszustandes entfernen. Dieser vollkommene Zustand selbst ist, um die Wahrheit zu sagen, nur ein Ideal, welchem man sich durch wachsende Verdünnung des Gases ins Unbestimmte nähern kann, ohne ihn jemals zu erreichen [1]).

---

[1]) Die Theorie, die wir in dieser Note zusammenzustellen versucht haben, ist durchaus nicht neu. Sie ist 1738 angedeutet worden durch Daniel Bernoulli in seiner Hydrodynamik.

Nachdem sie nahezu von aller Welt vergessen worden war, ist sie wahrscheinlich ein zweites Mal vor ungefähr 40 Jahren (geschrieben 1862) durch Herapath erfunden worden. Erst in unseren Tagen hat sie ihre endliche Gestalt durch Joule, Krönig und Clausius erhalten. Clausius hat dieselbe unter dem allgemeinsten Gesichtspunkte betrachtet und dadurch wesentlich vervollständigt, dass er zur Betrachtung der fortschreitenden Bewegungen der Moleküle, die ihrer inneren Bewegungen, ihre Drehbewegungen und die möglichen Bewegungen unwägbarer Fluida hinzufügte. In einer Auseinandersetzung, die sich bemüht, elementar zu bleiben, konnte man auf alle diese Ausführungen keine Rücksicht nehmen.

Es mag genügen, für Weiteres auf die Originalabhandlungen von Joule, Krönig und Clausius hinzuweisen. Joule, Phil. Mag. 4. Ser., Bd. XIV, S. 211; Krönig, Pogg. Ann., Bd. XCIX, S. 315, Clausius, Pogg. Ann., Bd. C, S. 353, und Abhandlungen, Bd. II, S. 229.

Anmerkung 11.

Wie Gase und Dämpfe äussere Arbeit entwickeln.

Die Theorie, welche den Gegenstand der vorhergehenden Anmerkung 10) ausmacht, leitet den Druck der Gase nicht aus der directen Wirkung einer Repulsivkraft her, sondern erklärt ihn durch eine unaufhörliche Folge von Stössen; dadurch ist es möglich, zu begreifen, wie die Aenderungen des Volumens von durchaus keiner inneren Arbeit begleitet sein können, obwohl alle Gase das Streben zu besitzen scheinen, sich von selbst auszudehnen und der Verdichtung zu widerstehen. Wenn ein Gas sein Volumen ändert, so ändert sich die Zahl der in einem gegebenen Raume enthaltenen Moleküle, und wenn eine Temperaturänderung stattfindet, so ändert sich ihre Geschwindigkeit; so lange aber die Dichte gewisse Grenzen nicht überschreitet, d. h. so lange als die mittleren Abstände der Moleküle unter einem bestimmten Werthe bleiben, sind ihre gegenseitigen Wirkungen sowohl nach, als vor der Volumenänderung unmerklich, und veranlassen daher durchaus keine Arbeit. Der Mechanismus der Beziehungen, welche zwischen der äusseren Arbeit und der absorbirten oder entwickelten Wärme besteht, ist nicht schwer zu begreifen. Wenn man ein Gas comprimiren will, lässt man auf einen beweglichen Kolben eine Kraft wirken, welche grösser als diejenige ist, welche man aufwenden muss, um das Vorzeichen der normal gerichteten Geschwindigkeitscomponenten aller derjenigen Moleküle zu ändern, die in einer gegebenen Zeit auf die Kolbenfläche stossen.

Die Geschwindigkeit aller Moleküle wird dadurch direct oder indirect vergrössert, und die Arbeit des äusseren Druckes hat das Anwachsen der Summe der lebendigen Kräfte der Moleküle, d. h. die entwickelte Wärme, zum Aequivalent.

Das Gegentheil findet bei der Ausdehnung statt. Die Moleküle theilen dem Kolben, auf den keine genügende Kraft mehr wirkt, nach den Gesetzen des Stosses unaufhörlich einen Theil ihrer lebendigen Kraft mit, und diese Mittheilung lebendiger Kraft ist nach dem Gesichtspunkt, von dem aus man die Sache betrachtet, eine Absorption von Wärme oder eine Production von Arbeit.

Aehnliche Betrachtungen lassen sich auf die Dämpfe und ihre Arbeit in den Maschinen, die sie bewegen, anwenden. Es ist folglich eine Mittheilung lebendiger Kraft, wenn der Kolben s i c h h e b t, eine Wiederersetzung lebendiger Kraft, wenn er niedersinkt. Wenn mit der Maschine eine Arbeit geleistet werden soll, genügt es, dass keine Ausgleichung zwischen diesen beiden Arten von Erscheinungen stattfindet. So verschwindet diese Art von Widerspruch, den man darin finden könnte, dass ein System Arbeit producirt, in dem sich die inneren Arbeiten vollkommen aufheben.

Anmerkung 12.

Ueber den Werth, der sich für das mechanische Aequivalent der Wärme durch Betrachtung der Kohlensäure ergiebt.

Als man das mechanische Aequivalent der Wärme mit Hülfe der Eigenschaften der Kohlensäure berechnen wollte, hat man der specifischen Wärme bei constantem Druck (bezogen auf die Gewichtseinheit) den Werth 0,2163 beigelegt, welcher sich aus den Zahlen ergiebt, die Regnault in einer Notiz im April 1853 veröffentlicht hat. Je nachdem man für das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen den von Masson gegebenen Werth 1,2867 angenommen hat, oder den Werth 1,3382, den Dulong gegeben hat, so erhielt man die Zahlen 402 oder 355. Aber die Zahl 0,2163 drückt nur die mittlere specifische Wärme zwischen der Temperatur 0 und 210° C. aus, und diese mittlere specifische Wärme weicht wesentlich von dem wahren Werthe der specifischen Wärme bei einer bestimmten Temperatur ab.

Es folgt aus den Versuchen Regnault's (abgedruckt im 26. Bande der Mémoires de l'Académie des sciences), dass bei den Temperaturen 0 und 100 die specifische Wärme der Kohlensäure die Werthe 0,1870 und 0,2645 hat. Setzt man diese Zahlen in die Formel der Seite 32 ein, so erhält man für J den Werth:

410 und 357 oder 465 und 406,

je nachdem man für $\frac{c_p}{c_v}$ die Zahl Masson's oder die von Dulong gegebene einsetzt.

Anmerkung 13.

Principien der Untersuchungen Thomson's und Joule's über die Wärmeerscheinungen in Bewegung befindlicher Gase.

Die Versuchsmethode, welche William Thomson erdacht und gemeinschaftlich mit Joule angewendet hat, besteht darin, dass man einen Gasstrom durch ein poröses Diaphragma gehen lässt; aus diesem entweicht er mit einem erheblich niedrigeren Drucke, als der war, den er vorher besass; die Reibung absorbirte nahezu alle Geschwindigkeit, die von der Ausdehnung herrührte; empfindliche Thermometer gestatteten die Temperatur des Gases vor und nach dem Ausströmen zu beobachten.

Man hat so für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff feststellen können, dass jede einfache Ausdehnung, auch wenn sie von keiner äusseren Arbeit

begleitet ist, immer eine kleine Temperaturänderung hervorbringt, welche nahezu proportional dem Drucke ist, und die von der Anfangstemperatur abhängt. Man hat aus diesen Angaben das Verhältniss der inneren zur äusseren Arbeit berechnet, welche stattfinden, wenn das Gas sich ausdehnt, während es gleichzeitig den Angriffspunkt eines äusseren Druckes verschiebt. Setzt man die Ausdehnung als sehr gering voraus, und ist die Temperatur nahezu 15°, so ist das Verhältniss dieser Werthe für Luft $^1/_{477}$, für Kohlensäure $^1/_{77}$, für Wasserstoff ist es jedoch vollkommen unmerklich.

Die Formel der Seite 32, welche das mechanische Aequivalent der Wärme durch Betrachtung der bei einer kleinen Ausdehnung entwickelten Arbeit und gleichzeitig verbrauchten Wärme bestimmt, ist also ohne jeden Fehler auf Wasserstoff anwendbar; für Luft veranlasst sie einen kleinen Fehler, der jedoch geringer ist als die Ungenauigkeit, welche von der Unsicherheit des Werthes der specifischen Wärme bei constantem Volumen herrühren kann; für Kohlensäure endlich müsste die linke Seite der Gleichung um $^1/_{77}$ ihres Werthes vergrössert werden [1]).

Jedenfalls würde es verfrüht sein, auf diese Weise zu versuchen, eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Werthen des mechanischen Wärmeäquivalentes, die aus verschiedenen Gasen abgeleitet sind, herzustellen.

Die Dichte, der Ausdehnungscoefficient, die specifische Wärme bei constantem Drucke sind seit Regnault's Arbeiten für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure genau bekannt; aber es besteht noch eine erhebliche Unsicherheit über die Werthe, die man den specifischen Wärmen bei constantem Volumen beilegen soll. Dieser Bestandtheil der Formeln entzieht sich jeder directen Messung und muss aus den Beobachtungen der Geschwindigkeit des Schalles oder aus Wärmeerscheinungen abgeleitet werden, welche durch Volumenänderungen hervorgebracht werden, und nach dem gegenwärtigen Zustande der Versuche kann man kaum annehmen, dass diese Grösse, ausser für Luft, mit irgend welcher Sicherheit bestimmt sei. Es folgt ausserdem aus der Formel und dem bekannten Werthe von c_p und c_v, dass jedem Fehler, den man bei Einführung einer Zahl für c_v begeht, im Fall der Luft ein mehr als doppelter

---

[1]) In einer Abhandlung, die besonders dazu bestimmt ist, den Unterschied verschwinden zu machen, der zwischen den verschiedenen Werthen des mechanischen Aequivalentes besteht, welche die Formel, um die es sich handelt, ergiebt, hat Baumgartner das Verhältniss der inneren zur äusseren Arbeit nach Thomson und Joule gleich $^1/_{690}$ für Wasserstoff, $^1/_{179}$ für Luft und $^1/_{32}$ für Kohlensäure angenommen.

Diese Zahlen finden sich allerdings in der Abhandlung von Thomson und Joule, aber sie beziehen sich auf den Fall, in welchem sich der Druck des Gases von 4,7 Atmosphären bis 1 Atmosphäre vermindert. Es ist ein grober Fehler, dieselben zur Correction einer Formel zu verwenden, die aus der Betrachtung einer so geringen Druckänderung abgeleitet ist, nämlich derjenigen, welche eine Aenderung des Volumens um den Betrag des Ausdehnungscoefficienten begleitet (Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. XXXVIII, S. 344).

Fehler im resultirenden Werthe von J entspricht, ein mehr als dreifacher für Kohlensäure [1]).

Anmerkung 14.

Ueber die Entdeckung der Condensation, welche die Ausdehnung (Expansion) des Wasserdampfes begleitet.

Die Nothwendigkeit einer Condensation gesättigten Dampfes während der Ausdehnung ist theoretisch zuerst von Rankine [2]) um das Jahr 1849 und fast gleichzeitig und unabhängig von Clausius festgestellt worden. Zwischen der latenten Wärme der Verdampfung des Wassers, seiner specifischen Wärme, der Wärmemenge, die man der Gewichtseinheit Dampf mittheilen muss, wenn man ihn gleichzeitig erwärmt und ihn zusammendrückt, so dass er gesättigt bleibt, stellt die Theorie eine nothwendige Beziehung her. Da alle Grössen, welche in die Gleichung eingehen, mit Ausnahme der dritten, durch Versuche Regnault's bestimmt sind, so kann man diese unbekannte Grösse bestimmen und findet auf diese Weise einen negativen Werth. Man muss also dem Wasserdampfe, der sich bei der Compression gleichzeitig erwärmt, Wärme entziehen, wenn man will, dass er gesättigt bleiben soll, man muss hingegen zu Dampf, der sich ausdehnt und gleichzeitig abkühlt, Wärme zuführen, wenn er seinen Sättigungsgrad nicht verlieren soll.

Wenn die Expansion ohne äussere Wärmezuführung stattfindet, so kann folglich nicht aller Dampf seinen Sättigungsgrad behalten, und damit wenigstens ein Theil gesättigt bleibt, muss sich ein Theil condensiren und dadurch die nöthige Wärme entwickeln.

---

[1]) Nimmt man an, dass die Dichte der Luft ungefähr auf $^1/_{2000}$ bekannt sei, ihre specifische Wärme unter constantem Drucke und ihr Ausdehnungscoefficient auf ungefähr $^1/_{500}$ und das Verhältniss der specifischen Wärmen auf ungefähr $^1/_{200}$, so erkennt man, dass der Werth von J, den man aus der als streng richtig betrachteten Formel ableitet, eine Unsicherheit von mehr als $^1/_{60}$, oder ungefähr 8 Einheiten zeigt.

Für Kohlensäure ist die Differenz der Werth von c_v , die sich aus den Versuchen von Dulong nnd denjenigen von Masson ableiten, so gross, dass man dem Ergebnisse der Rechnung durchaus keinen Werth beilegen kann. Man sieht also, dass es noch nicht an der Zeit ist, sich mit dieser Correction zu beschäftigen, und alles, was man hierüber mit Sicherheit sagen kann, ist, dass die Uebereinstimmung der Resultate, die sich auf Luft und Wasserstoff beziehen, erkennen lässt, dass der Werth des Aequivalentes sicher zwischen den Grenzen 420 und 430 liegen muss.

[2]) Verdet ist hier im Irrthum, wenn er Rankine die Priorität vor Clausius zuspricht, beide trugen im gleichen Monate (Februar 1850) ihre Abhandlungen vor, Clausius in der Berliner Akademie, Rankine in der Royal Society of Edinburgh. R.

Anmerkung 15.

Ueber die Regeneratoren der Wärme in den Gasmaschinen.

Es kann scheinen, als ob dieselben Gründe, welche Ursache sind, dass die Wärmemenge q' für immer für den Gang der Maschine verloren geht, auch der Möglichkeit einer unbegrenzten Benutzbarkeit der Wärmemenge $c_v\ (t_1 - t_0)$ in gleicher Weise widersprächen.

In der That, man sieht kaum ein anderes Mittel, um das Gas von der Temperatur t_1 auf die Temperatur t_0 zurückzuführen, als dass man es mit einem kalten Körper in Berührung bringt, der sich in derselben Zeit erwärmt, in welcher sich das Gas abkühlt, welcher aber, wie das Gas, die Endtemperatur t_0 hat. Unter diesen Umständen würde allerdings die durch $c_v\ (t_1 - t_0)$ ausgedrückte Wärmemenge in einem Körper angehäuft werden, dessen Temperatur t_0 ist, und somit in keiner Weise zur Erwärmung einer zweiten Gasmasse verwendet werden können, sie würde daher ebenso gut verloren sein, wie die Wärmemenge q'. Diese Schwierigkeit hat jedoch Stirling selbst auf die eleganteste Weise gelöst. Das Gas kühlt sich in der Maschine nämlich dadurch von t_1 auf t_0 ab, dass es die Zwischenräume eines porösen Körpers und Leiters durchströmt und allmählich die verschiedenen Wärmemengen, die es enthält, auf verschiedene Schichten dieses Körpers absetzt. Befindet sich der poröse Körper zunächst auf der Temperatur t_0, so ist ersichtlich, dass alle seine Schichten durch den Durchgang des Gases höhere Temperaturen als t_0, aber niedrigere als t_1 annehmen werden, mit Ausnahme der letzten, welche die ursprüngliche Temperatur beibehalten wird, wenn nur die Dicke des Körpers eine genügende ist. Wenn man folglich eine zweite Gasmasse von der Temperatur t_0 in entgegengesetzter Richtung hindurchströmen lässt, so wird sich dieselbe dabei allmählich erhitzen und mit einer höheren Temperatur als t_0 in dem Cylinder der Maschine ankommen, so dass, um dieselbe auf die Temperatur t_1 zu erwärmen, nicht dieselbe Wärmemenge nöthig ist, wie für die erste Masse.

Wenn dieselbe hierauf, nachdem sie in der Maschine gearbeitet hat, im weiteren Verlaufe entweicht, so findet diese zweite Masse alle Schichten des porösen Körpers auf Temperaturen, die höher als t_0 sind, mit Ausnahme der letzten, und wird diese schliesslich auf höhere Temperaturen bringen, als dies die erste Masse gethan hatte. Hieraus folgt, dass die dritte Masse, welche beim dritten Kolbenstosse in den Apparat eintritt, im Cylinder mit einer höheren Temperatur als die zweite ankommen wird, und da sich diese Erscheinungen unaufhörlich wiederholen, so wird sich die Differenz zwischen der Temperatur der ersten Schicht des Körpers und t_1 immer mehr verringern. Die Wärmemenge, die man vor jedem

Kolbenstosse dem Kessel entnehmen muss, um die Luft bis auf die Temperatur t_1 überzuführen, wird in Folge dessen gleichfalls abnehmen.

Theoretisch haben diese beiden Abnahmen keine Grenzen und die Maschine nähert sich unaufhörlich dem Zustande, den man im Texte betrachtet hat, in welchem die Wärmemenge $c_v\ (t_1 - t_0)$ fortwährend ohne jeden Verlust abgegeben und vom Gase wieder aufgenommen wird.

In der Praxis muss immer ein gewisser Bruchtheil dieser Wärmemenge bei jedem Kolbenstosse auf Kosten der Wärme des Heerdes ersetzt werden; die Erfahrung hat gezeigt, dass der Werth dieses Bruches unter $^1/_{20}$ hinabsteigen kann.

Für den porösen Körper, der unaufhörlich der Maschine diejenige Wärme wieder zuführt, die nur aufgewendet wird, um die Temperatur des Gases zu ändern ohne Arbeit zu leisten, hat man den Namen „Regenerator der Wärme“ eingeführt. Man hat denselben auf sehr verschiedene Weise construirt, bald hat man sich eines Systems aneinander gepresster Glasröhren bedient, bald hat man Metalldrähte in ähnlicher Weise angeordnet, bald hat man übereinander gelegte Drahtgeflechte verwendet. Das Glas und ähnliche Substanzen sind zu schlechte Wärmeleiter und erfüllen daher den Zweck, zu dem sie bestimmt sind, nur unvollkommen. Die Drähte und Netze von Metall eignen sich viel besser, aber sie zerstören sich sehr rasch unter den oxydirenden Einflüssen der heissen Luft.

Dieser rein praktische Uebelstand war bisher das hauptsächliche Hinderniss für ausgedehntere industrielle Anwendung der Gasmaschinen.

Anmerkung 16.

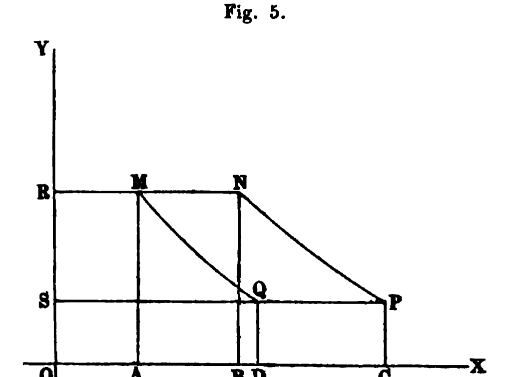
Bestimmung des ökonomischen Coefficienten für die Ericson'sche Maschine und für die Maschine ohne Regenerator.

Wir betrachten als Beispiel eine Maschine nach dem Systeme von Ericson; in dieser wird die Luft zuerst unter constantem Drucke erwärmt, dann durch Ausdehnung abgekühlt, hierauf unter gleichbleibendem Drucke noch weiter abgekühlt, und schliesslich durch Compression die Luft in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt. Wir stellen, wie bei der Maschine von Stirling, diese aufeinanderfolgenden Operationen durch eine graphische Construction dar. Es sei (siehe Fig. 5) OA das Volumen v_0 der Gewichtseinheit Luft bei der Anfangstemperatur t_0 und unter dem Anfangsdrucke p_0; AM sei dieser Druck p_0 selbst. Die Luft wird zuerst unter diesem Drucke p_0 von der Temperatur t_0 auf die Temperatur t_1 gebracht, was erfordert, dass man ihr eine Wärmemenge gleich $c_p\ (t_1 - t_0)$ mittheilt, wenn c_p die specifische Wärme bei constantem Drucke bezeichnet.

Es bezeichne OB das Volumen v_1 der Luft am Ende dieses Vorganges.

Hierauf dehnt sich die Luft vom Volumen v_1 auf das Volumen $v_2 = OC$ aus, während sie die constante Temperatur t_1 beibehält. Die

Fig. 5.



Ordinate des hyperbolischen Bogen NP stellt in jedem Augenblicke dieser zweiten Operation die elastische Kraft der Luft dar; wir bezeichnen die Ordinate PC, oder den Enddruck mit p_2. Die dritte Operation besteht darin, dass man die Luft unter dem constanten Drucke p_2 bis auf die Anfangstemperatur t_0 abkühlt; hierauf wird viertens, während man das Gas auf dieser Temperatur t_0 erhält, dasselbe so lange zusammendrückt, bis es in seinen ursprünglichen Zustand zurückgekehrt ist. Der hyperbolische Bogen MQ stellt den Druck in jedem Augenblicke dieser letzten Periode dar. Die Fläche $MNPQ$ ist sichtlich die geometrische Darstellung der äusseren Arbeit. Man kann dieselbe leicht ermitteln, wenn man die beiden Geraden MN und PQ bis zu ihren Durchschnittspunkten R und S mit der Y-Axe verlängert und sie dann als die Differenz der hyperbolischen Fläche $RSPN$ und $RSQM$ betrachtet. Man findet so:

$$\text{Fläche } MNPQ = (v_1 - v_0).p_0 \,.\log nat \frac{p_0}{p_2}.$$

Die nützlich verausgabte Wärme ist also gleich dem Quotienten dieses Ausdrucks durch das mechanische Wärmeäquivalent. Was die Gesammtausgabe und die unnützliche Ausgabe betrifft, so scheint es, dass wenn man mit q die Wärmemenge bezeichnet, die dem Gase während der zweiten Operation mitgetheilt worden ist, und mit q' die in der vierten abgegebene Wärmemenge, dieselben durch die Ausdrücke

$$c_p\,(t_1 - t_0) + q$$

und

$$c_p\,(t_1 - t_0) + q'$$

dargestellt werden. Man kann aber, ebenso wie bei der Stirling'schen Maschine mittelst eines Regenerators die Wärmemenge $c_p\,(t_1 - t_0)$ immer wieder aufnehmen und ins Unendliche wieder benutzen.

Endlich sind die Grössen q und q' selbst die Wärmeäquivalente der Arbeiten, welche durch die hyperbolischen Flächen *BNPC* und *AMQD* dargestellt werden; dieselben betragen aber:

$$p_0 v_1 \; log\,nat \frac{p_0}{p_2} \text{ und } p_0 v_0 \; log\,nat \frac{p_0}{p_3}.$$

Das Verhältniss der nützlichen Ausgabe zur Gesammtausgabe ist mithin einfach

$$\frac{v_1 - v_0}{v_1}\,.$$

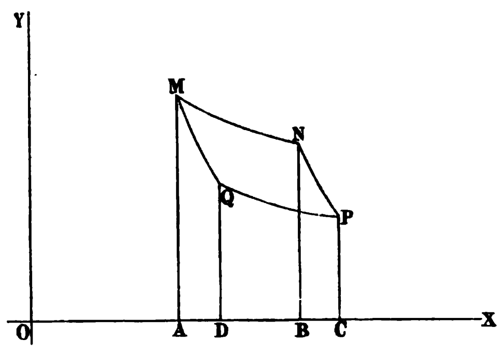
d. h. wiederum

$$\frac{\alpha\,.(t_1 - t_0)}{1 + \alpha\, t_1}\,.$$

Betrachten wir endlich eine dritte Art von Maschinen, die zwar nicht praktisch ausgeführt worden ist, die aber vom theoretischen Standpunkte aus von allen die vollkommenste ist, da dieselbe nicht nothwendiger Weise einen Regenerator erfordert. Die Luft dehnt sich zuerst aus und nimmt gleichzeitig eine solche Wärmemenge auf, dass sie auf der Anfangstemperatur t_1 erhalten wird. Der hyperbolische Bogen *MN* (Fig. 6) stellt in jedem Augenblicke die Beziehung zwischen Druck und Volumen während dieses ersten Vorganges dar.

Wir nennen den Anfangsdruck, welcher durch *A M* dargestellt wird,

Fig. 6.



p_1 und bezeichnen den Enddruck *NB* mit p_2. Hierauf fährt die Luft noch fort sich auszudehnen, aber ohne weder Wärme aufzunehmen noch abzugeben; ihre Temperatur erniedrigt sich allmählich und der Druck ändert sich wie die Ordinaten der Curve *NP*, diese nehmen viel stärker ab als die Ordinaten der Curve *MN*. Es mögen ferner p_3 den Enddruck *PC* und t_0 die entsprechende Temperatur bezeichnen. In einer dritten Periode comprimirt man die Luft, aber man erhält sie dadurch auf der Temperatur t_0, dass man ihr fortwährend Wärme entzieht, der hyperbolische Bogen *P Q* stellt alsdann das Anwachsen des Druckes dar. Man hält in dieser Operation inne, sobald als die Luft einen solchen Druck p_0 angenommen hat, dass, wenn man dieselbe in einer vierten Operation

comprimirt, ohne ihr Wärme mitzutheilen oder zu entziehen, die Luft gleichzeitig die Temperatur t_1 und den Druck p_1 annimmt.

Man erkennt leicht durch die Analogie mit den vorher betrachteten Fällen, dass die in der ersten Operation dem Gase mitgetheilte Wärme gleich

$$\frac{1}{J} \cdot p_1 \cdot v_1 \cdot \log nat \frac{p_1}{p_2}$$

ist, und dass die in der dritten Periode wieder ersetzte Wärme

$$\frac{1}{J} \cdot p_0 \cdot v_0 \cdot \log nat \frac{p_0}{p_3}$$

ist. Andererseits aber gilt, wenn α den Ausdehnungscoefficienten der Gase bezeichnet, in der zweiten Operation die bekannte Formel [1])

$$\left(\frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_0}\right)^{\frac{c_p}{c_p - c_v}} = \frac{p_2}{p_3},$$

und für die vierte Operation:

$$\left(\frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_0}\right)^{\frac{c_p}{c_p - c_v}} = \frac{p_1}{p_0},$$

woraus folgt:

$$\frac{p_2}{p_3} = \frac{p_1}{p_0} \text{ oder } \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_0}{p_3}.$$

Hieraus schliesst man unmittelbar, dass das Verhältniss des nützlichen Wärmeaufwandes zur Gesammtausgabe

$$\frac{p_1 v_1 - p_0 v_0}{p_1 \cdot v_1}$$

ist, d. h. wiederum:

$$\frac{\alpha \cdot (t_1 - t_0)}{1 + \alpha \cdot t_1}.$$

Anmerkung 17.

Ueber die Gasmaschine, in welcher die Temperatur bis zum absoluten Nullpunkte der Wärme herabstiege.

Es folgt aus der allgemeinen Formel, dass wenn es möglich wäre, in einer Gasmaschine, die den oben angedeuteten Bedingungen genügt, die Temperatur bis zum absoluten Nullpunkt der Wärme zu erniedrigen, der ökonomische Coefficient gleich der Einheit werden würde. Es ist nicht schwer, den Grund davon einzusehen. In der Maschine von Stirling z. B. würde die dritte Operation, d. i. diejenige, in welcher das Gas unter

[1]) Man sehe Poisson, Traité de mécanique, 5. Buch, Capitel 4.

Wärmeentziehung comprimirt wird, bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes stattfinden, bei dieser Temperatur besitzt das Gas aber gar keinen Druck mehr; es würde also auch keine Arbeit nöthig sein, um dies auszuführen, und die gesammte in der zweiten Periode entwickelte äussere Arbeit würde also disponibel sein. In der Ericson'schen Maschine müsste das Gas, damit es für eine vom absoluten Nullpunkte unendlich wenig verschiedene Temperatur einen merklichen Druck hätte, ein unendlich kleines Volumen besitzen. Die in der vierten Operation aufgewendete Arbeit würde unendlich klein sein und man würde über die gesammte in der zweiten entwickelten Arbeit frei verfügen können. In der Maschine ohne Regenerator endlich würde, wenn die dritte Operation, wie in der Maschine von Stirling, bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes stattfände, diese ebenfalls durchaus keine Ausgabe mechanischer Arbeit erfordern.

Es ist nicht unnütz einen Moment zu betrachten, wie es möglich ist, dass bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes ein Gas comprimirt werden kann, ohne dass man dazu Arbeit aufwenden muss.

Wir betrachten ein System von Molekülen, die sich in absoluter Ruhe befinden, die von einander durch so grosse Zwischenräume getrennt sind, dass man ihre gegenseitigen Wirkungen vernachlässigen kann. Wenn man nun, um dieses System in einen kleineren Raum zusammenzudrängen, einen Kolben in das cylindrisch gedachte Gefäss einschiebt, in welchem sich dasselbe befindet, so wird der Kolben den Molekülen, die er trifft, eine gewisse Geschwindigkeit mittheilen, da aber der Hypothese nach die Temperatur durch irgend ein Hülfsmittel auf dem absoluten Nullpunkte erhalten wird, so bleiben diese Geschwindigkeiten immer unendlich klein. Man braucht also auf den Kolben nur eine Kraft wirken zu lassen, die im Stande ist, in einer endlichen Zeit einer endlichen Anzahl von Molekülen eine unendlich kleine Geschwindigkeit zu ertheilen, und das ist eine unendlich kleine Kraft.

Anmerkung 18.

Ueber die Nothwendigkeit des Strebens der Wärme, von warmen zu kälteren Körpern überzugehen.

In einem Systeme, welches nur durch vollkommene und einfache Gase gebildet wird, ist das Streben der Wärme, von einem warmen zu einem kalten Körper überzugehen, eine nothwendige Consequenz der Gesetze des Stosses elastischer Körper. Man hat in einer der vorhergehenden Anmerkungen (Nr. 10) gesehen, dass in dieser Art von Körpern die Temperatur proportional der lebendigen Kraft der einzelnen Moleküle ist, wenn diese Temperatur vom absoluten Nullpunkte, das heisst von -273^0 aus gezählt wird. Es ist unmittelbar einleuchtend, dass wenn

verschiedene vollkommene Gase unter einander in Verbindung gesetzt werden, diejenigen Moleküle, welche die grösste lebendige Kraft besitzen, beim Stosse einen Theil derselben an diejenigen Moleküle abgeben werden, welche eine geringere lebendige Kraft haben, das heisst in anderen Ausdrücken, die Wärme wird immer und nothwendiger Weise von den Molekülen des wärmeren Gases auf die des kälteren übergehen.

Wenn man also sagt, dass in einem ähnlichen Systeme, welches irgend einer Reihe von Veränderungen unterworfen wird, deren Endzustand mit dem Anfangszustand übereinstimmt, in keinem Falle Wärme von einen kalten auf einen warmen Körper übergehen kann, so spricht man damit eine Wahrheit aus, welche ebenso deutlich erwiesen ist, als die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile.

Dem ist nicht so in anderen Fällen. Man kann indessen jetzt vermuthen, dass die allgemeinen Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung der Wärme nichts Anderes als mechanische Sätze sind, und wenn man immer ein Gas als Vergleichsobject wählt, so kann man sich doch einigermaassen eine Idee davon machen, worauf eigentlich die Gleichheit oder Ungleichheit der Temperatur beruht. Befindet sich ein fester oder ein flüssiger Körper auf gleicher Temperatur mit einem Gase, so müssen sich die Moleküle des ersten in einem solchen Bewegungszustande befinden, dass dieselben, wenn der Schwerpunkt des Körpers nicht verändert wird, den Gasmolekülen, welche auf den Körper treffen, weder lebendige Kraft mittheilen noch entziehen. Demnach scheint es vollkommen einleuchtend zu sein, dass wenn sich zwei feste Körper mit demselben Gase im Temperaturgleichgewichte befinden, dieselben, wenn man sie direct mit einander in Berührung bringt, den Bewegungszustand ihrer Moleküle, d. h. ihre Temperatur, nicht gegenseitig ändern können. Was aber einleuchtend ist, für den Fall, dass beide Körper unmittelbar aufeinander wirken, erscheint auch ganz natürlich, wenn sie durch das Zwischenmittel des Aethers, auf welches man alle Strahlungserscheinungen bezieht, gegenseitig ihre Schwingungen beeinflussen.

Anmerkung 19.

Ueber die Rolle, welche die Reibung in den elektrothermischen Versuchen Favre's spielt.

Man braucht in diesen Versuchen der Reibung nicht Rechnung zu tragen und man muss unmittelbar die beobachtete Verminderung der Wärmewirkung mit der nützlichen Arbeit der Maschine vergleichen. Die Reibungen, die in der Maschine stattfinden, entwickeln ohne Zweifel Wärme, und diese Wärme wirkt ebenso gut auf das Calorimeter, als die durch den Durchgang des Stromes entbundene Wärme. Durch Reibung Wärme entwickeln heisst aber in Wirklichkeit Arbeit hervorbringen und leben-

dige Kraft schaffen, und diese doppelte Production hat eine äquivalente Verminderung der im Volta'schen Stromkreise entbundenen Wärme zur nothwendigen Folge. So vermehrt einestheils die Reibung die im Calorimeter entbundene Wärme, anderntheils vermindert sie dieselbe um eine genaue gleiche Menge. Man braucht sich also gar nicht mit derselben zu beschäftigen. Die einzige Correction, die man an den rohen Ergebnissen der Versuche anzubringen hat, rührt her von der Reibung, welche an den Rollen stattfindet, die sich ausserhalb des Calorimeters befinden und durch deren Vermittelung ein Gewicht gehoben wird. Die Erfahrung hat ausserdem die strenge Compensation der beiden entgegengesetzten Wirkungen der Reibung bestätigt. Ob die Maschine sich in Ruhe befindet oder ob sie sich ohne ein Gewicht zu heben einzig unter dem Einfluss der Reibung bewegt, man erhält immer im Calorimeter dieselbe Wärmemenge.

Anmerkung 20.

Die Entdeckung der Inductionserscheinungen.

Der Versuch, auf den angespielt wird, ist in den: Annales de Chimie et de Physique 2. Serie, Bd, 21. Seite 47, beschrieben. Eine ringförmige Platte von Kupfer war durch einen Seidenfaden in der Ebene eines kreisförmigen Rahmens aufgehangen, der von mehreren Windungen eines mit Seide umsponnenen Kupferdrahtes umgeben war. Man brachte einen starken Eisenmagnet von der Seite in diesen Kreis, so dass einer der Pole sich innerhalb, der andere ausserhalb des Kreises befand.

Sobald man den Strom durch den Leitungsdraht gehen liess, wurde der Kreis vom Elektromagneten angezogen oder abgestossen, aber die Dauer dieser Erscheinung war nur sehr kurz, wie die aller ähnlichen Inductionserscheinungen. Dieser Umstand hat wahrscheinlich Ampère verhindert, von seinem Versuche vollkommen befriedigt zu sein, denn er hat daraus nicht die geringste Consequenz gezogen und nicht früher davon gesprochen, als bis Faraday seine Entdeckung veröffentlicht hatte. Man hat um so mehr Ursache hierüber erstaunt zu sein, da Ampère zur Zeit, als er diesen Versuch (1822 in Genf) in Gemeinschaft mit de la Rive unternahm, ganz bestimmt suchte: „einen elektrischen Strom durch Einwirkung eines anderen Stroms hervorzubringen“. Dies sind die Worte, deren er sich 10 Jahre später bediente.

Anmerkung 21.

Die Ableitung der Inductionsgesetze aus der Theorie.

Man betrachtet eine Kette, die aus einer beliebigen Zahl gleicher oder ungleicher Elemente besteht. Nach einem bekannten Gesetze Faraday's sind die Mengen chemischer Wirkungen, die sich in derselben Zeit in den verschiedenen Elementen der Kette vollziehen, einander äquivalent.

Nennt man also $L', L'', L'''\ldots.$ die Arbeiten der chemischen Kräfte in den verschiedenen Elementen während der Zeit, die zur Auflösung eines Aequivalents Metall in jedem derselben nöthig ist, so wird die gesammte entsprechende Wärmemenge, welche in der Kette und in dem in Ruhe vorausgesetzten Leiter entwickelt wird, ausgedrückt durch

$$\frac{L' + L'' + L''' + \cdots}{J}$$

oder durch

$$\frac{\Sigma L}{J}.$$

J bezeichnet, wie immer, das mechanische Aequivalent der Wärme. Andererseits haben die Versuche Joule's gezeigt, dass die in der Zeiteinheit in einem Leiter entbundene Wärmemenge proportional dem Widerstande der Leitung und proportional dem Quadrate der Stromintensität ist. R bezeichne den Gesammtwiderstand des Leitungsdrahtes und der Kette, Y die Stromintensität; so wird die in der Zeiteinheit in der Kette und im Leiter entbundene Wärmemenge also proportional dem Ausdrucke:

$$Y^2 . R$$

sein, das ist proportional

$$Y . \Sigma A,$$

wenn man mit ΣA die Summe der elektromotorischen Kräfte bezeichnet und wenn man das bekannte Ohm'sche Gesetz

$$Y = \frac{\Sigma A}{R}$$

berücksichtigt.

Nennt man Θ die Zeit, welche nothwendig ist, um ein Aequivalent Metall in jedem Elemente aufzulösen, so wird die Wärmemenge, die wir eben durch ΣL dargestellt haben, proportional $J . \Theta . \Sigma A$ sein, oder einfach proportional ΣA, wenn man diejenige Stromintensität als Einheit wählt, welche der Auflösung eines Aequivalents Metall in der Zeiteinheit entspricht. Man wird also, wenn man die Einheit der elektromotorischen Kräfte passend wählt, haben:

$$\frac{\Sigma L}{J} = \Sigma A.$$

Wir wollen nun voraussetzen, dass sich der betrachtete Leiterkreis im Ganzen oder dass sich Theile desselben unter dem Einflusse äusserer magnetischer Anziehungspunkte oder unter den Einflüssen gegenseitiger Wirkungen seiner verschiedenen Elemente bewegt. Dann hat die Arbeit der chemischen Kräfte gleichzeitig die entbundene Wärme und die Arbeit der elektromagnetischen oder elektrodynamischen Kräfte zum Aequivalent. Wir wollen mit $U.dt$ denjenigen Theil dieser Arbeit bezeichnen, welcher in der unendlich kleinen Zeit dt geleistet wird.

Bezeichne ferner i die entsprechende Intensität des Stromes, ausgedrückt in der angenommenen Einheit, so wird idt der Bruchtheil eines Aequivalents Metall sein, der in jedem Elemente in der Zeit dt aufgelöst worden ist. Es sei endlich $Q.dt$ die gesammte entbundene Wärmemenge. Dann wird, nach dem, was eben gesagt worden ist, die Gleichung gelten:

$$i.dt\,\frac{\Sigma L}{J} = Qdt + \frac{Udt}{J}.$$

Combinirt man das Ohm'sche und Joule'sche Gesetz, so wird man stets erkennen, dass Qdt proportional dem Producte aus der Summe der elektromotorischen Kräfte mit idt ist. Es ist unmöglich, dass diese Summe gleich ΣA bleibt; es ist nöthig, dass dieselbe durch die Einwirkung der Bewegungen geringer werde. In anderen Worten heisst das, zu den lebendigen Kräften, deren Summe durch ΣA dargestellt wird, fügt sich eine entgegengesetzte Kraft F hinzu, die der Bedingungsgleichung Genüge leistet:

$$i\,\frac{\Sigma L}{J} = i\,.\,(\Sigma A - F) + \frac{U}{J}.$$

Wir wollen nun die beiden Fälle getrennt untersuchen, die wir unterschieden haben. Sobald der Leiter (die Kette mit inbegriffen) sich im Ganzen und ohne seine Gestalt zu ändern unter dem Einflusse äusserer Kraftmittelpunkte verschiebt, so ist die elementare Arbeit $U.dt$ proportional der Energie C dieser Kraftcentra, proportional der Intensität i des Stromes und proportional einer Function φ, welche gleichzeitig von der relativen Lage des Leiters und dieser äusseren Kraftmittelpunkte im betrachteten Augenblicke, von der Art der Bewegung und von dem Wege $v.dt$ abhängt, den ein willkürlich gewähltes Element durchlaufen hat. Man hat also, wenn man überall den gemeinschaftlichen Factor idt weglässt:

$$\frac{\Sigma L}{J} = \Sigma A - F + \frac{C.\varphi.v}{J}$$

oder
$$F = \frac{C.\varphi.v}{J}$$

Der Factor v stellt die Geschwindigkeit der Verschiebung in einem gegebenen Augenblick dar, man sieht also, dass die elektromotorische Kraft der Induction proportional der Geschwindigkeit der Verschiebung und proportional dem Ausdruck $C.\varphi$ ist, welcher multiplicirt mit $v dt$ die elementare Arbeit der äusseren Kräfte auf einen Leiter darstellt, welcher von einem Strome durchlaufen wird, dessen Intensität gleich der Einheit ist.

Wenn die Elemente des Leiters ihre Lage durch ihren gegenseitigen Einfluss ändern, so kann man die elementare Arbeit ihrer gegenseitigen Wirkungen durch $i^2 . \psi . v . dt.$, darstellen, wobei ψ eine ähnliche Function wie φ ist.
Also ist

$$\frac{\Sigma L}{J} = \Sigma A - F + \frac{i\,\psi . v}{J},$$

woraus sich:

$$F = \frac{i . \psi . v}{J}$$

ergiebt.

Die elektromotorische Kraft der Induction ist in diesem Fall, gleichzeitig sowohl der Intensität des Stromes als der Geschwindigeit der relativen Bewegung proportional.

In dem allgemeinen Falle, dass gleichzeitig eine Gestaltsänderung des Leiters und eine gesammte oder theilweise Verschiebung desselben durch den Einfluss äusserer Kraftmittelpunkte stattfindet, ist die elektromotorische Kraft der Induction die Summe aus zwei den vorstehenden ähnlichen Ausdrücken.

Anmerkung 22.

Ueber die vollständige Umsetzung der Wärme in Arbeit durch die elektromagnetischen Maschinen (Joule).

Betrachten wir eine elektromagnetische Maschine. Wir setzen zuerst voraus, dass nur die festen Stücke von einem Strome durchflossen werden, und dass die beweglichen Stücke permanente Magnete sind [1]). Nehmen wir nun an, dass eine solche Maschine unter dem Einflusse eines äusseren Widerstandes zu einem derartigen Zustande gelangt wäre, dass die aufeinander folgenden Perioden der Rotation identisch sind; diese Bedingung schliesst, um sich genau auszudrücken, nicht die Gleichförmigkeit der Bewegung in sich ein, aber in einer gut construirten Maschine, in welcher die Grösse der gegenseitigen Wirkung der Magnete und Drahtrollen von einem Zeitpunkte der Rotation zum anderen nur wenig variirt, kann

[1]) Fromment hat oft Maschinen dieser Art construirt. Die Theorie von Maschinen, deren feste Stücke Magnete und deren bewegliche Stücke Drahtwindungen sind, weicht nicht wesentlich von dieser Auseinandersetzung ab.

man die Drehung als wesentlich gleichförmig ansehen. Nennt man V die Geschwindigkeit dieser Rotation, so wird die elektromotorische Kraft der Induction

$$K . V.$$

K ist ein constanter Coefficient, welcher von der Stärke der beweglichen Magnete und der Anordnung der Maschine abhängig ist. Hieraus folgt, dass wenn man einfach mit A die Summe der elektromotorischen Kräfte, mit R den Widerstand und mit i die Intensität bezeichnet, unter den betrachteten Bedingungen

$$i = \frac{A - K . V}{R}$$

ist. Die der Auflösung eines Aequivalentes Metall in jedem Elemente entsprechende Wärme ist also:

$$A - K . V.$$

Im Zustande der Ruhe würde sie A gewesen sein. Die in Arbeit umgesetzte Wärme ist folglich KV. Das Verhältniss $\frac{KV}{A}$ dieser beiden Grössen wächst mit der Geschwindigkeit und nähert sich ins Unbestimmte der Einheit, im Verhältniss als die elektromotorische Kraft $A - K . V$ und die Intensität der Null zustreben. Werden die beweglichen und die festen Theile der Maschine von demselben Strome durchflossen, so muss die elektromotorische Kraft der Induction durch $h . V . i$ ausgedrückt werden, man hat

$$i = \frac{A - h . V . i}{R}$$

oder

$$i = \frac{A}{R + h . V}.$$

Die Menge der in der Zeiteinheit im Leiterkreise entbundenen Wärme ist also:

$$\left(\frac{A}{R + h . V} .\right)^2 . R \text{ oder } i . A . \frac{R}{R + h . V}.$$

Während der Zeit Θ, die zur Auflösung eines Aequivalentes Metall in jedem Elemente nöthig ist, ist die entbundene Wärme gleich

$$i . \Theta . A \frac{R}{R + h . V},$$

d. h.

$$A \frac{R}{R + h . V},$$

weil man voraussetzt (siehe die vorhergehende Anmerkung), dass $i . \Theta$ gleich der Einheit ist. Im Ruhezustande war diese Menge A. Die in Arbeit umgesetzte Wärme ist also:

$$A \frac{h \,.\, V}{R + h \,.\, V},$$

deren Verhältniss zu A sich um so mehr ins Unbegrenzte der Einheit nähert, je mehr V wächst.

Anmerkung 23.

Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme durch elektromagnetische Maschinen (Joule).

Joule liess durch die Einwirkung eines Gewichtes einen beweglichen Elektromagneten zwischen den Polen eines festen Elektromagnets von grosser Kraft drehen. Er bestimmte zuerst das Gewicht, welches nöthig war, um dem Apparate eine constante Geschwindigkeit unter dem Einflusse der Reibung zu ertheilen; der Strom beider Elektromagnete war offen. Hierauf wurde der Leitungsdraht des festen Elektromagneten mit einer Batterie in Verbindung gesetzt und der Leitungsdraht des beweglichen Elektromagneten wurde mit einem dicken kurzen Draht geschlossen, er bestimmte das Gewicht, welches man dem ersten zufügen musste, um dieselbe constante Geschwindigkeit zu erhalten und bestimmte die im beweglichen Strome entbundene Wärme. Dieser letzte Theil der Versuche scheint viel zu wünschen übrig gelassen zu haben. Der bewegliche Elektromagnet befand sich im Inneren eines mit Wasser gefüllten Glasgefässes, und die Temperaturerhöhung dieses zusammengesetzten Systems beobachtete man nun direct, um daraus die entbundene Wärme abzuleiten. Zwei constante Fehlerquellen mussten streben diese Bestimmung erheblich unter die Wahrheit herabzudrücken. Zunächst ist es äusserst zweifelhaft, ob sich gleichzeitig eine gemeinschaftliche Temperatur im Wasser, und dem weichen Eisen und dem mit Seide umsponnenen Kupferdraht, die das bewegliche System bilden, herstellt. Ausserdem begünstigt die längliche Cylinderform des Systems die abkühlende Wirkung der Strahlung und der Berührung mit der Luft. Dieser letzte Einfluss wird ausserdem noch vermehrt durch die drehenden Bewegungen. Welche Sorgfalt man auch auf die Correction verwendet, es ist kaum zu vermeiden, dass man die durch den gegebenen Arbeitsaufwand entbundene Wärme zu niedrig schätzt, und folglich für das mechanische Aequivalent der Wärme einen zu grossen Werth erhält. Es ist also nicht zu erstaunen, dass der Werth, der aus diesen Versuchen abgeleitet wurde, um umgefähr $^1/_{12}$ grösser ist, als der wahrscheinliche Werth. In einigen besonderen Versuchen ist die Differenz sogar noch stärker gewesen.

Anmerkung 24.

Ueber die Natur der elektromagnetischen und elektrodynamischen Kräfte.

Man hat uns getadelt, dass wir das Princip von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile als eine absolute Wahrheit an die Spitze der Vorlesungen gestellt haben. Es wurde gesagt, wir schienen vergessen zu haben, dass es Naturkräfte gäbe, nämlich die elektromagnetischen und die elektrodynamischen, die nicht nur von der Masse und den Abständen abhingen, dass es Kräfte gäbe, mit deren Hülfe man also im Stande wäre, in gewissen Fällen rotatorische Bewegungen hervorzubringen, deren Geschwindigkeit sich ins Unbestimmte beschleunige. Wir haben wohl eine Zeit lang daran gedacht, diesen Einwurf in der zweiten Vorlesung bei Gelegenheit der elektromagnetischen Maschinen zu besprechen, aber schliesslich schien es uns doch geeigneter, aus den Erörterungen dieses Einwandes den Gegenstand einer Anmerkung zu machen.

Betrachten wir zuerst die elektromagnetischen Kräfte. Die Erfahrung lehrt, dass Magnete auf Ströme wirken und umgekehrt; alle Effecte dieser Wirkungen lassen sich auf die eines Systemes von Kräften zurückführen, die an den verschiedenen Elementen des Stromes anfassen, die aber nicht nur von den Abständen, sondern auch von gewissen Winkeln abhängen und die nicht nach den geraden Verbindungslinien dieser Stromelemente und der magnetischen Centra gerichtet sind.

Für einen geschlossenen Strom von unveränderlicher Gestalt kann dieses System von Kräften durch ein äquivalentes ersetzt werden, welches dem Anscheine nach ganz verschieden von den vorigen ist, und aus Kräften besteht, die den gewöhnlichen Bedingungen der Wirkungsweise der Naturkräfte genügen; in diesem Falle verschwindet die Schwierigkeit somit von selbst. Diese Substitution ist jedoch nicht mehr möglich, wenn der Strom nicht geschlossen ist, oder um sich strenger auszudrücken, wenn der vom Strome durchlaufene geschlossene Leiter aus mehreren von einander unabhängigen Stücken zusammengesetzt ist. Die Bewegung jedes dieser Theile rührt einzig von Kräften her, welche auf seine verschiedenen Elemente wirken, und es ist vollkommen wahr, dass diese Bewegung unter gewissen Bedingungen eine Rotation ist, die sich ohne den Einfluss der Reibung des Luftwiderstandes und ähnlicher Ursachen ins Unendliche beschleunigen würde.

Ampère hat wiederholt und fest darauf bestanden, dass es sich um eine wirkliche Ausnahme von den allgemeinen Gesetzen der Mechanik handele; es giebt keine Abhandlung oder keine Auseinandersetzung von einiger Vollständigkeit über den Elektromagnetismus, worin dieselbe nicht beleuchtet würde; es giebt selbst keine elementaren Darstellungen,

in welchen die Thatsache der unendlich beschleunigten Rotation nicht auf mehrere Weisen durch das Experiment veranschaulicht würde. Aber man täuscht sich erheblich und macht sich von den Erscheinungen eine höchst unvollkommene Vorstellung, wenn man in dieser scheinbaren Ausnahme etwas Wirkliches sehen will. Wir wollen einen der einfachsten Versuche dieser Art betrachten, der sich regelmässig in den Cursen aller Stufen des Physikunterrichtes wieder findet. Ein kleiner geradliniger horizontaler Strom dreht sich um eine vertikale, durch eines seiner Enden geführte Axe, durch die Wirkung eines vertikalen Magneten, der sich in der Verlängerung dieser Axe befindet.

Es bedarf keiner grossen Aufmerksamkeit um zu bemerken, dass am Ende jeder Umdrehung die Umdrehungsgeschwindigkeit etwas grösser als zu Anfang ist, wenigstens so lange, als das mit den Widerständen, die sich der Bewegung entgegensetzen, verträgliche Maximum noch nicht erreicht ist. Das Perpetuum mobile scheint also hergestellt zu sein, da am Ende und zu Anfang jeder Umdrehung die Stellung des Stromes und des Magneten dieselbe ist. Aber schliesst diese Uebereinstimmung der Stellung wirklich auch in sich ein, dass in dem gesammten Systeme auf einander wirkender Körper nichts geändert sei? Dieses System besteht nicht bloss aus dem Strom und dem beweglichen Magnete, zu ihm gehören auch die Kette, die den elektrischen Strom in Bewegung setzt, und die Leiter, welche die Kette mit beiden Enden des beweglichen Stromes verbinden. Wir wollen nicht von den besonderen Erscheinungen reden, die an den Berührungspunkten der festen und beweglichen Theile stattfinden; die Kette ist der Sitz unaufhörlicher Umsetzung chemischer Wirkungen, wenn diese von einem Hydroelemente gebildet wird; es wird fortdauernd Wärme absorbirt, wenn der elektromotorische Apparat durch ein Thermoelement gebildet wird. Ist es also erstaunlich, dass diese Transformationen ein fortdauerndes Anwachsen der Rotationsgeschwindigkeit eines beweglichen Drahtes zur Folge haben? Der wirkliche Mechanismus, durch den diese bemerkenswerthe Erscheinung hervorgebracht wird, ist uns noch verborgen, aber Nichts nöthigt uns zuzugeben, dass die Wirkung der wahren Elementarkräfte sich den allgemeinen Wirkungsgesetzen der Naturkräfte entziehen. Die vorausgesetzten Elementarkräfte, auf welche man nothwendiger Weise geführt wird, wenn man sich darauf beschränkt, den Magnet und den beweglichen Strom zu betrachten, sind Functionen der Winkel und senkrecht zu der Ebene gerichtet, die den Magneten und den Strom in sich schliesst; diese Kräfte sind aber nicht im Entferntesten Analoga zu den Elementarkräften, aus welchen die Bewegung der Sterne oder der Fall schwerer Körper folgt, es sind rein mathematische Symbole, die nicht die Wirklichkeit, sondern einfach die letzte Stufe darstellen, bis zu der bis jetzt die Analyse der Erscheinungen hat geführt werden können. Man kann das Nämliche von den elektrodynamischen Kräften und von der berühmten Formel sagen, durch welche Ampère das dargestellt hat, was er die gegenseitige Wirkung

zweier Stromelemente nennt. Diese Formel ist ein experimentelles Gesetz, das in der unbegrenzten Fruchtbarkeit seiner Folgerungen zwar die möglichste Verschiedenheit der Erscheinungen erschöpft, welche jedoch ausserhalb des Kreises von Erscheinungen, deren allgemeines Band sie ist, keine Realität besitzt. Wäre es z. B. möglich, zwei Stromelemente unabhängig von jedem Volta'schen Stromkreise in den physikalischen Zustand zu versetzen, in welchem sie sich befinden, wenn sie wirklich Theile eines solchen Kreises bilden, so beweist Nichts, dass sie sich in Uebereinstimmung mit den Ampère'schen Gesetzen einander nähern oder von einander entfernen müssten. Das Einzige, was man versichern kann, ist, dass diese Gesetze die Erscheinungen in allen den Fällen darstellen, welche den Versuchen wirklich zugänglich sind. Man kann in denselben nur die Uebersetzung des geheimnissvollen Mechanismus sehen, durch den die Erscheinungen hervorgebracht werden, und Nichts hindert zuzugeben, dass die wirklichen Kräfte, die in diesem Mechanismus im Spiele sind, einfache Functionen der Abstände und nach den gegenseitigen Verbindungslinien der auf einander wirkenden Punkte gerichtet sind.

Dies war übrigens auch Ampère's eigene Anschauung über seine Entdeckungen. Wenn er dieselben selten erwähnt, zuweilen sogar scheinbar für einen entgegengesetzten Gedanken aufgegeben hat, so ist dies nur geschehen, um die wissenschaftlichen Ansichten seiner Zeitgenossen nicht zu sehr zu verletzen, da diese ohnehin Mühe genug hatten, seine Versuche anzuerkennen und da dieselben seine Hypothesen ohne Prüfung verworfen haben würden. Aber in den Anmerkungen, die er der Gesammtdarstellung seiner Theorie zugefügt hat (gelesen in der öffentlichen Sitzung der Akademie vom 8. April 1822), hat er sich in einer Weise ausgedrückt, die keinen Zweifel über seine innere Ueberzeugung bestehen lässt.

„Ich bemerkte," sagt er, „1. dass die Anziehungen und Abstossungen, deren Vorhandensein zwischen Theilen der Leiterdrähte ich erkannt hatte, nicht auf dieselbe Weise, wie die der gewöhnlichen Elektricität durch ungleiche Vertheilung der beiden Fluida, die sich gegenseitig anziehen, und von welchen jedes Theile des Fluidums der gleichen Art abstösst, entstanden sein konnten, da alle bis jetzt bekannten Eigenschaften der Leiterdrähte zeigen, dass weder die eine noch die andere der beiden Flüssigkeiten sich in grösserer Menge in einem Körper finden, wenn derselbe als Leiter des elektrischen Stromes dient, als wenn derselbe Körper sich im natürlichen Zustande befindet [1]).

---

[1]) Man weiss jetzt, dass auf der Oberfläche von Leitern, in welchen ein Strom fliesst, freie Elektricität vorhanden ist; die Vertheilung dieser Elektricität ist aber eine derartige, dass dieselbe über die elektrodynamischen Erscheinungen durchaus keinen Aufschluss giebt. Ausserdem würde man auch durch Zusammensetzung von Kräften, die nur Functionen des Abstandes sind, nie Resultanten erhalten, welche Functionen von Winkeln sind. V.

2. Ich bemerkte, dass es schwierig ist, hieraus nicht zu schliessen, dass diese Anziehungen und Abstossungen wohl durch die äusserst raschen Bewegungen der beiden elektrischen Fluida hervorgebracht sein können, welche die Leiter durch eine Folge von fast momenten Zerlegungen und Zusammensetzungen in entgegengesetzter Richtung durchlaufen, eine Bewegung, welche seit Volta von allen Physikern angenommen wird, welche die durch diesen berühmten Gelehrten gegebene Theorie des von ihm construirten bewundernswürdigen Instrumentes für zulässig halten.

3. Schreibt man die Anziehungen und Abstossungen der Leiterdrähte dieser Ursache zu, so kann man, wenn man die gewöhnlichen elektrischen Erscheinungen in üblicher Weise erklärt, nicht vermeiden, ferner zuzugeben, dass die Bewegungen der beiden Elektricitäten in den Drähten sich rund herum in dem neutralen Fluidum, das aus ihrer Vereinigung entsteht und mit dem nothwendiger Weise der ganze Raum erfüllt sein muss, fortpflanzen, so dass, wenn die auf diese Weise im umgebenden Mittel durch zwei kleine Stromtheile hervorgebrachten Bewegungen sich gegenseitig begünstigen, hieraus ein Streben folgt, sich gegenseitig zu nähern, was in der That der Fall ist, wenn man sie sich anziehen sieht, und dass, wenn die beiden Bewegungen sich entgegengesetzt sind, die beiden Stromtheile sich von einander zu entfernen streben, wie der Versuch es ebenfalls zeigt.

4. Betrachtet man diese Anziehungen und Abstossungen, von welchen hier die Rede ist, als wirklich durch diese Ursachen hervorgebracht, so ist das Gesetz, dass ein kleiner Theil des elektrischen Stromes durch zwei andere ersetzt werden kann, die zu ihm in demselben Verhältnisse stehen, wie zwei Kräfte zu ihrer Resultante, eine nothwendige Folge dieser Voraussetzung, da Geschwindigkeiten sich wie Kräfte zusammensetzen und da die Bewegung, welche der nach Grösse und Richtung durch die Resultante dargestellte kleine Theil eines Stromes dem Fluidum mittheilt, welches den Raum erfüllt, nothwendiger Weise gleich derjenigen ist, welche in demselben Fluidum durch die Vereinigung der beiden kleinen Stromtheile, die auf dieselbe Weise durch die beiden Componenten dargestellt werden, hervorgebracht werden würde.

Zu der Zeit, als ich mich mit diesen Ideen beschäftigte, theilte mir Herr Fresnel seine schönen Untersuchungen über das Licht mit, aus welchen er die Gesetze abgeleitet hat, welche alle Verhältnisse bei optischen Erscheinungen bestimmen.

Ich war erstaunt über die Uebereinstimmung, welche zwischen den Betrachtungen bestand, auf die er sich stützt, und zwischen denjenigen, auf die ich durch die elektrodynamischen Anziehungen und Abstossungen geführt worden war.

Er zeigte aus der Uebereinstimmung dieser Erscheinungen, dass das im ganzen Raum vertheilte Fluidum, welches nichts als das Ergebniss der Vereinigung der beiden Elektricitäten sein konnte, nahezu incom-

pressibel sein müsse, durch alle Körper hindurchgehe, ähnlich wie ein Gas durch ein Netz, und dass die in diesem Fluidum erregten Bewegungen sich durch eine Art von Reibung fortpflanzen müssten, welche die in Bewegung begriffenen Schichten an denjenigen erfahren, die sich noch in Ruhe befinden. Danach wäre es natürlich zu denken, dass der in einem Leitungsdrahte fliessende elektrische Strom das umgebende neutrale Fluidum an seiner Bewegung Antheil nehmen liesse und sich theilweise an demselben riebe, so dass eine Reaction dieses Fluidums auf den Strom veranlasst würde. Diese Rückwirkung könnte so lange kein Streben zu einer Verschiebung des Drahtes hervorbringen, als die Differenz der Geschwindigkeiten auf allen Seiten des Drahtes dieselbe wäre. Es würde aber ein Streben entstehen den Draht zu bewegen, sobald noch ein zweiter Strom vorhanden wäre, und zwar entweder nach der Seite, auf welcher diese Geschwindigkeitsdifferenz und folglich die Reaction geringer wäre, d. h. nach der Seite, auf welcher ein anderer elektrischer Strom strebt das Fluidum in demselben Sinne zu bewegen oder nach der entgegengesetzten Seite, auf welcher diese Differenz grösser wäre, weil sich daselbst ein anderer elektrischer Strom befindet, welcher strebt, dasselbe Fluidum in entgegengesetztem Sinne zu bewegen, je nachdem die beiden auf einander wirkenden Ströme in demselben Sinne oder nach entgegengesetzter Richtung verlaufen.

Diese Betrachtungen machen allerdings die Anziehung zwischen gleichgerichteten und die Abstossung zwischen entgegengesetzt gerichteten Strömen, entsprechend den Ergebnissen der Erfahrung verständlich, aber ich habe mir niemals verhehlt, dass dieselben, da es nicht möglich ist, alle Wirkungen der Bewegungen des Fluidums zu berechnen, zu allgemein sind, um als Grundlage für ein Gesetz zu dienen, dessen Richtigkeit durch directe und genaue Versuche bestätigt werden konnte. Dies ist der Grund, warum ich mich darauf beschränkt habe, dasselbe lediglich als eine auf Beobachtung gegründete Thatsache darzustellen."

Soweit Ampère. Es ist interessant, zu sehen, wie der berühmte Verfasser der Abhandlung: „Théorie des phénomènes électrodynamiques", hinter dem von ihm gelösten Probleme noch eine andere tiefere und schwierigere Aufgabe erkannte, deren strenge Lösung er der Zukunft überliess [1]).

---

[1]) Die vollständige Lösung dieser Aufgabe ist in neuester Zeit von Helmholtz in der Abhandlung: „Ueber die Bewegungsgleichungen der Elektricität für ruhende, leitende Körper", Crelle's Journal Bd. 71, S. 57 und von Carl Neumann in dessen Werk: Theorie der elektrischen Kräfte. 1873, versucht worden. R.

Anmerkung 25.

Die elektrolytische Convection.

Wenn ein Strom gezwungen ist, eine Wasserzersetzung herbeizuführen, so muss das chemische Wärmeäquivalent derselben von dem Wärmeäquivalente der elektrolytischen Processe in der treibenden galvanischen Batterie abgezogen werden. Da nun für Auflösung eines Aequivalentes Metall in jedem Elemente der Kette ein Aequivalent Wasser im Voltameter zersetzt wird, so kann, wie schon oben auseinandergesetzt wurde, eine Wasserzersetzung nur dann zu Stande kommen, wenn die elektrolytischen Processe in der Batterie zusammen mehr Wärme zu entwickeln im Stande wären, als man durch Wiedervereinigung der im Voltameter entwickelten Menge Knallgas Wärme erzeugen könnte. Es sind ungefähr $1^3/_4$ Daniell'scher Elemente nöthig[1]), um eine dauernde Wasserzersetzung herbeizuführen.

Mit einem Daniell'schen Elemente wird also keine Wasserzersetzung möglich sein.

Die Verhältnisse gestalten sich wesentlich anders, wenn beide Elektroden und die Flüssigkeit des Voltameters vollkommen mit Wasserstoff oder vollkommen mit Sauerstoff gesättigt sind.

Dann besteht eine Uebertragung der Elektricität von einer Elektrode zur anderen, entweder durch eine nicht elektrolytische Leitung des Wassers (ähnlich wie dieselbe auch am Eise wahrgenommen worden ist) oder durch einen Vorgang, den Helmholtz mit dem Namen elektrolytische Convection belegt hat. Dieser eigenthümliche Process besteht darin, dass allerdings unter solchen Verhältnissen eine elektrolytische Zersetzung des Wassers und eine Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff entstehen kann. Ist nämlich z. B. das Voltameter mit Wasserstoff vollkommen gesättigt, so verbindet sich der Sauerstoff bei seiner Entwickelung sofort mit dem auf der Oberfläche des Platins condensirten Wasserstoffe. Dann wird die negative Arbeit der Wasserzersetzung durch die positive Arbeit der Wasserbildung an der einen Elektrode compensirt. Es ist in diesem Falle die Wasserzersetzung mit keiner wesentlichen Wärmeconsumption verbunden. Das Ergebniss eines solchen Processes ist also: dass sich an der einen Elektrode mehr und an der anderen entsprechend weniger Wasserstoff findet; der ganze Vorgang beschränkt sich alsdann auf eine andere Vertheilung des in der Flüssigkeit aufgelösten Gases.

So fand z. B. Helmholtz, dass ein Strom, welcher in 24 Stunden 60 Milligramm Silber abzuscheiden oder aufzulösen im Stande ist, einen Tag lang ohne Verminderung seiner Stärke durch ein solches mit Wasser-

[1]) Thomson, On the Mechanical Theory of Electrolysis. Phil. Mag. 1851, berechnete diese Grösse zu 1,318 Daniell.

stoff gesättigtes Voltameter gehen konnte, ohne mehr als eine eben merkliche Polarisation hervorzurufen.

Namentlich unter sehr niedrigem Drucke schied sich bei rascherer Wasserstoffentwickelung der Wasserstoff gasförmig aus.

Es konnte an einem solchen mit Wasserstoffgas beladenen Platinplattenpaare eines Voltameters durch ein Daniell'sches Element vorübergehend eine Wasserstoffentwickelung hervorgerufen werden.

Diese Erscheinung ist schon früher von Poggendorff bemerkt worden; sie findet durch Helmholtz's Versuche ihre Erklärung und steht, wie man sieht, nicht im Widerspruch mit dem Grundgesetze der Aequivalenz. R.

Anmerkung 26.

Ueber die Polarisation der Elektroden.

Man kann mit Hilfe derselben mechanischen Betrachtung die Nothwendigkeit eines anderen Phänomens ableiten, nämlich die Erscheinung der Polarisation der Elektroden.

Wenn der Leiterkreis des Elementes einer Kette vollkommen metallisch ist und unbeweglich bleibt, so stellt die in einer gegebenen Zeit entbundene Wärme die gesammte Arbeit der chemischen Kräfte dar. Wenn der Leiterkreis ausserdem eine zersetzbare Flüssigkeit enthält, so muss die durch dieselbe Menge chemischer Wirkungen im Elemente entbundene Wärme geringer sein, da sie nur der Ueberschuss der positiven Arbeit, die im Volta'schen Elemente stattfindet, über die negative Arbeit darstellt, die im Zersetzungsapparate stattfindet. Es ist also nöthig, dass diese Wärmemenge geringer als diejenige sei, welche man erhielte, wenn man diese Flüssigkeit durch einen metallischen Leiter von demselben Widerstand ersetzte; das kann aber nur dann der Fall sein, wenn die Flüssigkeit die Stromintensität noch auf eine andere Weise ändert, als durch die Einführung ihres Widerstandes.

Da man nun weiss, dass es keine anderen Mittel giebt, um die Intensität eines Stromes zu vermindern, als dass man den Widerstand des Leiters wachsen lässt oder dass man die elektromotorische Kraft vermindert, so sieht man, dass die Einführung einer sich zersetzenden Flüssigkeit eine Verminderung der gesammten elektromotorischen Kraft, d. h. die Entwickelung einer elektromotorischen Gegenkraft zur unmittelbaren und nothwendigen Folge haben muss.

Darauf aber beruht gerade die Polarisation der Elektroden. In Folge dieser Polarisation reducirt sich der Strom eines einzigen Elements der gewöhnlichen Kette durch Einführung eines Voltameters mit gesäuertem Wasser auf Null und deshalb ist die Zersetzung des Wassers unter diesen Umständen unmöglich. Wenn die Flüssigkeit, während sie sich zersetzt, durch die Einwirkung eines der chemischen Elemente,

welche durch die Zersetzung entstehen, auf die entsprechende Elektrode wieder gebildet wird, so ist die Arbeit der chemischen Kräfte wirklich Null und man weiss, dass alsdann auch keine Polarisation eintritt.

Anmerkung 27.

Ueber die Auflösung des Zinks in verdünnten Säuren.

Man hat schon seit langer Zeit bemerkt, dass wenn käufliches Zink in gesäuertem Wasser aufgelöst wird, die Entwickelung des Wasserstoffes nicht an allen Punkten des Metalles, sondern vorzugsweise an bestimmten Punkten stattfindet, die sich von den anderen zu unterscheiden scheinen.

De la Rive hat erkannt, dass auf destillirtem Zink diese Punkte viel seltener sind und dass die Wasserstoffentwickelung viel langsamer vor sich geht, als bei Anwendung gewöhnlichen Zinkes? Endlich hat Almeida gefunden, nachdem es ihm gelungen war, auf galvanischem Wege vollkommen reines Zink darzustellen, dass dieses Metall vollkommen der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure widersteht. In beiden Fällen nahm das reine Zink die Eigenschaft des gewöhnlichen wieder an, wenn man ihm irgend welche fremde Metalle zufügte, so dass mit der Säure eine Oberfläche von ungleicher Beschaffenheit in Berührung war.

Anmerkung 28.

Ueber die Anwendung der Messung der elektromotorischen Kräfte auf thermochemische Untersuchungen.

Es ist im Anfange der Anmerkung 22 gesagt worden, dass die in einer gegebenen Zeit durch einen Strom in seinem gesammten Leiterkreise entwickelte Wärme proportional dem Producte aus der Intensität mit der Summe der elektromotorischen Kräfte ist. Betrachtet man verschiedene Stromkreise, von denen jeder nur aus einem einzigen Elemente und metallischen Leitern besteht, so müssen sich also die in der Zeiteinheit in diesen verschiedenen Stromkreisen entbundenen Wärmemengen unter einander wie die Producte aus der Intensität und den elektromotorischen Kräften verhalten, die jedem Elemente zugehören. Da aber die Intensität proportional der Anzahl (Ganzer oder Bruchtheilen) von Aequivalenten Metall ist, die im Elemente aufgelöst worden sind, so folgt daraus, dass die Wärmemenge, welche durch Auflösung eines Aequivalentes Metall in den verschiedenen Elementen entwickelt worden sind, sich einfach wie die elektromotorischen Kräfte selbst verhalten müssen. Man kann also die calorimetrischen Messungen durch Messungen der

elektromotorischen Kräfte ersetzen, vorausgesetzt, dass man in einem einzigen Falle durch directe Versuche die Menge der entwickelten Wärme und die entsprechende elektromotorische Kraft kennt.

Der praktische Vorzug dieser Methode ist augenscheinlich; die Anwendung derselben ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. In allen denjenigen Fällen, in welchen die chemische Wirkung, durch welche die Strombildung veranlasst wird, von einer Gasentwickelung begleitet ist, ist die elektromotorische Kraft mit der Intensität des Stromes veränderlich; aber durch locale Wärmeerscheinungen, die an denjenigen Punkten stattfinden, an welchen sich das Gas entwickelt, kann der Fall eintreten, dass die Gesammtwärmeproduction constant bleibt. Man kann also nicht ohne Weiteres von einer Proportionalität zwischen den beiden Grössen reden. Mehrere Beobachtungsreihen, die mit Sorgfalt und Geschicklichkeit ausgeführt waren, haben, da bei denselben diesen Umständen nicht Rechnung getragen worden war, den grössten Theil ihres Werthes verloren.

Anmerkung 29.

Der Einfluss, den die Reibung des Blutes in den Gefässen auf die thierische Wärme hat.

Die obigen Betrachtungen bleiben richtig trotz der Bewegungen, die im Inneren des Organismus stattfinden und trotz der Widerstände, die diesen begegnen. Man hat keine Ursache, dem Theil dieser Widerstände Rechnung zu tragen, welcher von der Wirkung äusserer Kräfte, z. B. von der Schwere, herrührt, so lange als keine Verschiebung des Schwerpunktes des Körpers stattfindet. Die innere Circulation der Flüssigkeit, die Muskelbewegungen, welche diese veranlassen, die elastischen Gegenwirkungen der Gefässe, in denen sie sich vollzieht, können keine Arbeit der Schwere zur Folge haben.

Was die inneren Widerstände betrifft, so sind dies Reibungen, welche genau ebenso viel Wärme entbinden, als die Muskelkraft solche consumiren muss, durch welche die Bewegung der Flüssigkeiten, trotz der Wirkung der Reibung, unterhalten wird. Man sieht hieraus, wie thöricht die Frage nach dem Einflusse der Reibung des Blutes in den Gefässen auf die Eigenwärme der Thiere ist, die einige Physiologen gestellt haben. Um diese Reibung zu überwinden, ist die Thätigkeit des Herzens nöthig; damit diese Thätigkeit erhalten bleibt, muss für diesen Zweck ein Theil der Wärme aufgewendet werden, welche durch den Verbrennungsprocess im Inneren des Organismus erzeugt wird. Dieser Verlust an Wärme wird jedoch durch die Wärme vollkommen wieder ersetzt, welche die Reibung des Blutes im gesammten Gefässsysteme erzeugt. Es findet also nur eine andere Vertheilung der Wärme statt, ihre Gesammtmenge bleibt vollkommen unverändert.

So lange als das betrachtete Thier sich in Ruhe befindet, ist man also ganz berechtigt, diese Gesammtwärmemenge lediglich mit der Summe der chemischen Wirkungen zu vergleichen, aus welchen der Athmungsprocess besteht [1]).

Anmerkung 30.

Ueber die Vegetationen, die ohne den Einfluss des Lichtes vor sich gehen.

Wenn höhere Pflanzen dem Einflusse des Lichtes entzogen werden, können zwei Fälle eintreten; entweder dieselben verhalten sich wie unbelebte Körper, absorbiren also Sauerstoff der Luft und lassen durch ihren Organismus Wasser und Kohlensäure, die aus dem Boden stammen, hindurchfiltriren, alsdann bleichen sie, und wenn auch manchmal ihre Dimensionen zunehmen, so scheint doch das Verhältniss der brennbaren Substanzen, die sie enthalten, sich eher zu vermindern, als grösser zu werden; oder aber es wird ein Theil ihres Gewebes durch mehr oder minder rasche Oxydation zerstört und erleidet tiefgehende Veränderungen, welche jedoch nicht das Eingreifen irgend welcher äusseren Kräfte fordern; dieselben können als Oxydationen angesehen werden, welche durch die natürliche Thätigkeit der Affinitäten hervorgebracht werden; das letztere findet z. B. bei der Keimung eines Samenkornes statt.

Es fragt sich nun, ob es sich bei den niederen Pflanzen, deren Leben vom Einflusse des Lichtes fast absolut unabhängig ist, ebenso verhält; oder wenn dies nicht der Fall ist, auf welche Weise für solche Pflanzenarten dieser Einfluss ersetzt wird, und wie es möglich ist, dass sich dieselben entwickeln und dass ihre Vegetation von einer negativen Arbeit der Affinitäten begleitet ist.

In ihrem gegenwärtigen Zustande giebt die Experimentalphysiologie auf diese beiden Fragen keine zuverlässige Antwort. Um dieselben beantworten zu können, müsste man zunächst genaue vergleichende Analysen von niederen Pflanzen, die das Ziel ihrer Entwickelung erreicht hätten, vornehmen, und man müsste die Materialien, durch deren Verbrauch sie sich entwickelt haben, chemisch untersuchen. In den meisten Fällen sind diese Materialien in Zersetzung begriffene organische Körper, und es ist möglich, dass die einfachen Elemente, aus welchen jeder Organismus besteht, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, sich dort in denselben Verhältnissen vorfinden, wie in den Pflanzen selbst, jedoch so, dass sie hier in anderer Weise gruppirt sind.

---

[1]) Man sehe: Hirn, Remarques sur le rôle réel que joue le frottement des muscles dans le phénomène de la calorification des êtres vivants à sang chaud ou à sang froid. Cosmos 1862, Bd. XXI, S. 257. R.

Das vegetabile Leben könnte also nur eine Reihe unter sich äquivalenter Umwandlungen sein, die keinen Aufwand von Arbeit fordern, der einer äusseren Kraft entlehnt wäre.

Wenn dagegen die Erfahrung zeigte, dass in den Geweben niederer Pflanzen auch ohne jede Lichteinwirkung Kohlenstoff und Wasserstoff in relativ höheren Verhältnissen vorhanden wären, als in den organischen Substanzen, auf deren Kosten sie leben, so kann man sich, wie mir scheint, folgendermaassen davon Rechenschaft geben. Fast immer werden, während sich solche Pflanzen entwickeln, die organischen Körper zerstört, welche denselben als Träger und Nahrungsquelle dienen; dieselben gehen allmählich in einen Zustand über, in welchen sie die natürliche Thätigkeit der Affinitäten überzuführen strebt. Bei diesen Erscheinungen findet also sichtlich eine positive Arbeit der Affinitäten und folglich eine Production von Wärme statt. Ist es nicht möglich, dass ein Theil dieser Wärme in der Pflanze selbst verbraucht wird und in denselben Erscheinungen hervorbringt, welche einer negativen Arbeit der Affinitäten entsprechen? Auf diese Weise könnte die Wirkung der Sonnenstrahlen ersetzt werden. Es scheint, als ob eine neuere Beobachtung von Pasteur diesen Anschauungen eine gewisse Wahrscheinlichkeit verleihe und als ob dieselben ausserdem vielleicht zu ihrer Erläuterung dienen könnten. Pasteur hat gezeigt, dass die Säurebildung im Alkohol durch Sauerstoff herbeigeführt wird, den zahllose Organismen, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit leben, physikalisch condensiren. Wenn diese Pflanzen nicht vorhanden sind, ist der Sauerstoff der Luft nicht fähig, den Alkohol zu oxydiren; wenn jedoch der Sauerstoff fehlt, können diese Pflanzen nicht leben.

Die Oxydation scheint aber nicht aus einer besonderen Lebensthätigkeit der Pflanzen hervorzugehen, sondern sie scheint nur durch ihre Gegenwart und die Eigenschaft, Gase auf ihrer Oberfläche zu condensiren, die sie in erheblichem Grade besitzen, bedingt zu sein. Es würde also kein Schluss im Kreise sein, wenn man annähme, dass die Oxydation des Alkohols eine nothwendige Bedingung der säurebildenden Vegetation sei. Es würde selbst ganz natürlich sein zu denken, dass die Wärme, welche durch diese Oxydation entbunden wird, und die gelegentlich so auffällig ist, dass man keines Thermometers bedarf, um sie wahrzunehmen, zum Theil für die Production solcher vegetabiler Lebenserscheinungen verbraucht wird, deren Resultat der Tendenz der Affinitäten entgegengesetzt ist.

Auch bei dem Lebensprocesse des Hefepilzes scheint Aehnliches stattzufinden. Der Zucker zerfällt während der Gährung in Alkohol und Kohlensäure; der gebildete Alkohol besitzt eine erheblich geringere Verbrennungswärme, als die Menge Zucker, welche zu seiner Bildung nöthig war. Es wird also bei diesem Zerfallen Arbeit oder lebendige Kraft gewonnen.

Ein Theil dieser lebendigen Kraft wird dazu verwendet, die chemi-

schen Processe hervorzurufen, welche beim Aufbau der Zellen des Hefepilzes vor sich gehen; ein anderer Theil setzt sich direct in Wärme um.

Einerseits ist also die Hefe Veranlassung, dass bei der Gährung ein Vorgang entsteht, welcher der natürlichen Tendenz der Affinitäten entspricht, andererseits ist die bei Befriedigung chemischer Anziehungskraft gewonnene positive Arbeit die Quelle, aus welcher die Hefe schöpft, um neue Zellen zu bilden, also negative Arbeit zu leisten.

Wir sehen also, dass bei der Gährung ebenfalls Zellen gebildet werden, Pflanzenorganismen wachsen, nebenher sogar nicht unbedeutende Mengen von Wärme entwickelt werden, ohne dass eine äussere Kraft wie das Licht hierzu die Ursache ist[1]).

Anmerkung 31.

Das Absorptionsspectrum des Chlorophylls und der Einfluss der Farbe des Lichtes auf das Wachsthum der Pflanzen.

So lange als man die Wirkung der Sonnenstrahlen auf die Pflanzen noch nicht als die Ursache der Vorgänge erkannt hatte, welche sich fortwährend beim Vegetationsprocesse vollziehen, musste es vollkommen räthselhaft scheinen, woher die enormen Summen lebendiger Kraft stammen, welche wirkungsfähig in den Pflanzen aufgehäuft sind. Jetzt weiss man, dass diese Vorgänge, welche der natürlichen Tendenz der chemischen Affinitäten entgegengesetzt sind (mit ganz wenigen Ausnahmen, welche in Anmerkung 30 besprochen worden sind), nur unter Einwirkung des Lichtes und zwar des Lichtes auf Pflanzentheile, welche Blattgrün oder Chlorophyll enthalten, vor sich gehen.

Die grünen chlorophyllhaltigen Pflanzen entnehmen den gesammten Kohlenstoff, welchen sie in zahlreichen Verbindungen von Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff enthalten, der Luft. Die von den Blattorganen fortwährend aufgenommene Kohlensäure wird unter Einwirkung des Lichtes in den chlorophyllhaltigen Zellen zersetzt und der überschüssige Sauerstoff ausgeschieden.

Der von der Pflanze entwickelte Sauerstoff kann als Maass der stattgefundenen Zersetzung dienen, wenn er wirklich, wie allgemein angenommen wird, vollständig, oder unter verschiedenen Bedingungen in gleichem Maasse, von den Respirationsorganen der Pflanzen ausgeschieden wird.

Da diese Zersetzung der Kohlensäure aber nur in den chlorophyllhaltigen Zellen und auch in diesen nur unter Einwirkung des Lichtes geschieht, lag es nahe, das optische Verhalten dieses Pflanzenfarbstoffes einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

---

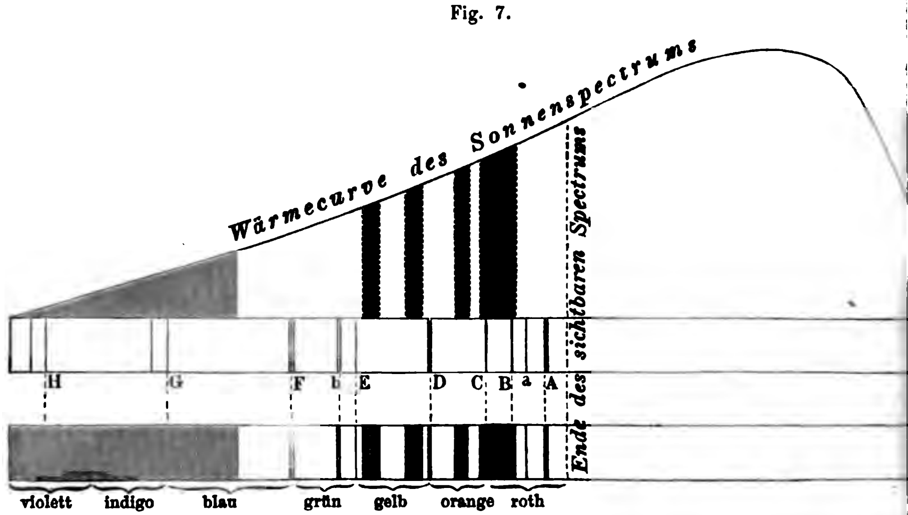
[1]) Man sehe hierüber: A. Mayer, Pogg. Ann. Bd. 142, S. 293 u. s. f.

Zieht man aus einer Pflanze das Blattgrün durch Behandeln mit Wasser, Alkohol oder Aether aus und untersucht das Spectrum des Lichtes, welches durch eine concentrirte, frisch bereitete Lösung dieses Farbstoffes hindurch gegangen ist, so zeigt sich, dass verschiedene Antheile des Sonnenlichtes mehr oder weniger vollkommen absorbirt werden.

Das äusserste Roth bleibt vollkommen unversehrt [1]; unmittelbar hinter der Fraunhofer'schen Linie *B* aber beginnt ein tiefschwarzer Absorptionsstreifen, der von Hagenbach mit I. bezeichnet worden ist. Derselbe ist nach der Linie *B* zu ziemlich scharf begrenzt, geht noch über die Fraunhofer'sche Linie *C* hinaus und verläuft dann ziemlich rasch allmählich. Ungefähr in seiner Mitte befindet sich eine wenig hellere Partie, die ihn in zwei nicht ganz gleiche Hälften theilt. Ein zweiter Absorptionsstreifen (II. nach Hagenbach) liegt nahe in der Mitte zwischen *C* und *D*, ein dritter (III.) wenig hinter *D*, ein vierter (IV.) im Grün unmittelbar vor *E*. Diese Streifen sind jedoch viel weniger dunkel, als der erste im Roth.

Von der Mitte zwischen *F* und *G* an wird dann fast das gesammte übrige Spectrum gleichmässig absorbirt. Beistehende Abbildung Fig. 7

Fig. 7.



zeigt das Absorptionsspectrum des Chlorophylls und deutet die Lage der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum an.

Man erkennt aus der vorhergehenden Beschreibung und aus der Abbildung, dass also vorzugsweise die gelbrothen Strahlen, einzelne Theile

---

[1]) Der Einfluss des Chlorophylls auf den ultrarothen Theil des Spectrums ist, soviel mir bekannt, noch nicht untersucht worden. Es ist wünschenswerth, dass auch diese Frage bald entschieden werde.

das Gelb und das Grün in sehr geringem Maasse, und der indigoblaue und violette Theil des Spectrums fast vollkommen vom Chlorophyll zurückgehalten werden.

Das Absorptionsspectrum des festen Chlorophylls, wie es sich in den Blattorganen der Pflanzen findet, stimmt nach Zahl und Ordnung der Streifen mit dem des gelösten überein [1]), und das Absorptionsspectrum von Blättern lebender Pflanzen weicht ebenfalls hiervon nicht ab.

Geringe Unterschiede zwischen den Absorptionserscheinungen bei wirklichen Blattorganen und bei Chlorophylllösungen lassen sich, wie Melde vermuthet und Gerland nachgewiesen hat, aus der Trübung des Lichtes durch den übrigen Zelleninhalt und das Gewebe der Blätter erklären.

Nur die absorbirten Strahlen können die Zersetzungs- und Assimilationsprocesse in der Pflanze hervorbringen, während die vom Chlorophyll nicht absorbirten Lichtgattungen für diese Processe ziemlich gleichgültig sein müssen.

Fragt man sich nun, welche von diesen Strahlen vorzugsweise diese chemischen Vorgänge bedingen müssen, so ist es ersichtlich, dass man sie unter den Strahlen suchen muss, welche die grösste mechanische Energie besitzen.

Diese Energie steht mit der subjectiven Empfindung der Lichtstärke einer Strahlengattung nicht in Beziehung; denn unser Auge kann zwar beurtheilen, ob ein bestimmtes Roth heller oder dunkler ist, als dasselbe Roth einer anderen Lichtquelle; unser Auge kann aber nicht die Lichtstrahlen zweier verschiedener, reiner Spectralfarben mit einander vergleichen.

Das beste Maass der mechanischen Energie einer bestimmten Farbe wird jedenfalls, wie schon Lommel (l. c. S. 581) bemerkt hat, die Wärmewirkung einer bestimmten Strahlengattung sein, wenn man annehmen kann, dass die ganze Energie eines vom Russüberzuge der Thermosäule vollkommen absorbirten Lichtstrahles vollständig in Wärme umgesetzt wird.

Ist dies der Fall, so ist in der That die Wärmecurve des Sonnenspectrums die Curve, welche die Energie der einzelnen Strahlen ausdrückt.

Bekanntlich ist die Wärmewirkung der violetten und blauen Strahlen äusserst gering, dagegen die der rothen und zumal die der ultrarothen sehr beträchtlich.

In Figur 7 stellt die krumme Linie über dem Sonnenspectrum die Wärmecurve des Sonnenspectrums nach den Versuchen von J. Müller (Freiburg) dar.

---

[1]) Lommel (Pogg. Ann. Bd. 143, S. 579) ist zwar nicht ganz dieser Ansicht, doch scheinen mir Gerland's Einwürfe (Pogg. Ann. Bd. 143, S. 605) gegen die Behauptungen Lommel's zutreffend zu sein. Auch wird an dieser Stelle aus einander gesetzt, dass J. Müller's Bedenken, ob das Spectrum der grünen Blätter mit dem des Chlorophylls übereinstimme, nur auf Beobachtungen unter ungünstigen Umständen beruhen.

Vergleicht man dieselbe mit dem Absorptionsspectrum des Chlorophylls, so erkennt man, dass besonders die gelben Strahlen den Kraftaufwand liefern müssen, welche der Assimilationsprocess der Kohlensäure fordert; denn diese werden einerseits am kräftigsten absorbirt, anderntheils besitzen sie die grösste mechanische Energie.

Es lässt sich nach diesen Erörterungen eigentlich schon vorher sagen, welchen Einfluss die verschiedenen Theile des Spectrums, d. h. die Farbe des einwirkenden Lichtes auf die Thätigkeit des Chlorophylls haben muss.

Bringt man grüne Pflanzentheile in solche Gegenden eines objectiven und genügend intensiven Sonnenspectrums [1]), welche nicht vom Chlorophyll absorbirt werden, so wird keine Zersetzung der Kohlensäure eintreten. Lässt man dagegen alles Licht auf dieselben wirken, welches dem Absorptionsstreifen I. im Chlorophyllspectrum entspricht, so wird eine sehr lebhafte Zersetzung der Kohlensäure und Entwickelung von Sauerstoff eintreten.

Die Assimilationsthätigkeit müsste dann wenig unter $^1/_2$ von derjenigen sein, welche bei freier Insolation stattfindet, wenn nicht auch Partien des ultrarothen Theiles des Spectrums vom Chlorophyll absorbirt werden und daher ebenfalls für die Thätigkeit der Pflanze von Bedeutung sind.

Die Wärmemenge, welche durch die Absorption des Streifen I. gewonnen wird, ist ungefähr gleich der gesammten Wärmemenge, welche durch die Absorption des ganzen brechbaren Theiles des Spectrums von der Mitte zwischen *F* und *G* an gewonnen wird.

Kleinere Maxima der Kohlensäurezersetzung müssen sich finden, wenn man lebende Pflanzentheile an Stellen brächte, welche den Absorptionsstreifen II., III., IV. entsprechen.

In dem brechbaren Theile des Sonnenspectrums, welcher über die Mitte zwischen den Fraunhofer'schen Linien *F* und *G* hinaus liegt, würde ebenfalls eine schwache Zersetzung stattfinden.

Schiede man durch geeignete Mittel alle die Farben aus dem Spectrum aus, welche von der Mitte zwischen *F* und *G* aus nach dem rothen Ende des Spectrums zu liegen, liesse dagegen die nach dem brechbaren Ende zu gelegenen Strahlengattungen ungeschwächt alle gleichzeitig auf die Pflanze wirken, so würde (wiederum vorausgesetzt, dass die ultrarothen Strahlen für die Pflanzen nicht von Bedeutung sind) die Assimilation ungefähr halb so stark sein, als im freien Sonnenlichte.

Diese Voraussetzungen, welche man aus dem Vergleiche des Absorptionsspectrums des Chlorophylls mit dem Wärmespectrum des Son-

---

[1]) Jedenfalls müsste man, um eine genügende Intensität zu erzielen, an Stelle des Planspiegels des Heliostaten einen Hohlspiegel setzen und durch Anwendung von Steinsalzlinsen und Prismen dafür Sorge tragen, dass nicht wesentliche Antheile des Sonnenlichtes im optischen Theile des Apparates absorbirt würden.

nenlichtes herleiten kann, sind der Hauptsache nach durch die Erfahrung bestätigt worden.

Schon Draper fand, dass die Kohlensäurezersetzung im gelbrothen Lichte eines objectiven Sonnenspectrums am beträchtlichsten ist, späterhin ist dieses Resultat durch Versuche von Sachs, Prillieux, A. Mayer, Pfeffer und Baranetzky bestätigt und erweitert worden.

Die meisten dieser Forscher haben allerdings nur mit farbigen Gläsern und Lösungen und nicht im objectiven Sonnenspectrum gearbeitet, ihre Resultate können daher nicht ohne Weiteres benutzt werden.

Wollte man mit farbigen Gläsern und Lösungen brauchbare Resultate erhalten, so müsste man nicht nur, wie dies im Sachs'schen Laboratorium wohl durchaus geschehen ist, das Absorptionsspectrum des betreffenden Glases oder der Lösung bestimmen, sondern man müsste durch besondere photometrische Messungen bestimmen, welche Antheile von den vom Chlorophyll absorbirten Partien des Spectrums noch wirksam im Spectrum des Glases oder der Lösung enthalten sind.

Wenn man dieses Verfahren einschlüge, würde man gewiss Resultate finden, welche vollkommen mit der Theorie im Einklange sind.

Ob durch die fluorescirenden Eigenschaften des Chlorophylls irgend welche Aenderungen der Ergebnisse bedingt werden, ist nicht ohne Weiteres einzusehen; jedoch erscheint mir dies mit Rücksicht auf die theoretischen Auseinandersetzungen Lommel's nicht wahrscheinlich.

R.

Anmerkung 32.

Betrachtungen von Mayer über die Erscheinung von Ebbe und Fluth.

Ich halte es nicht für überflüssig, einige Worte über eine bemerkenswerthe astronomische Anwendung der Theorie hinzuzufügen, deren erster Gedanke ebenfalls von Mayer herrührt.

Man weiss, dass in Folge des Zusammenwirkens von Mond und Sonne unaufhörlich an zwei entgegengesetzten Punkten der Meeresfläche zwei Wasserberge entstehen, welche die Runde um den Erdball machen und die Erscheinung der Fluth hervorbringen. Wenn die Fluthwelle auf die Ufer des Festlandes trifft, so ruft sie daselbst Strömungen und Gegenströmungen hervor, die nicht ohne Reibung und folglich nicht ohne Wärmeentwickelung stattfinden können.

Es findet also in Folge dieser Ursachen auf der Oberfläche unseres Planeten eine Erschaffung von Wärme, d. h. lebendiger Kraft, statt. Die gesammte lebendige Kraft (Energie) des Planeten kann aber nicht durch gegenseitige Wirkung seiner verschiedenen Theile vermehrt werden, mithin kann diese scheinbare Schöpfung von Wärme nur eine Um-

setzung anderer lebendiger Kraft (kinetischer Energie) in lebendige Kraft der Wärme (calorische Energie) sein.

Die Erscheinung der Ebbe und Fluth vermindert folglich unaufhörlich die lebendige Kraft (kinetische Energie), welche der Erdball besitzt; wahrscheinlich wird gleichzeitig die Rotationsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung vermindert, d. h. in anderen Ausdrücken, die Länge des siderischen Tages nimmt zu und die grosse Axe der Erdbahn verkleinert sich.

Entsprechend der Fluthwelle auf der Oberfläche des Wassers nimmt in neuerer Zeit Falb [1]) eine gleiche correspondirende Fluthwelle auf der Oberfläche des feuerflüssigen Inneren der Erde an und leitet aus diesen Voraussetzungen die regelmässige Wiederkehr von Erderschütterungen und Eruptionen von Vulkanen ab.

Wenn die feste Erdkruste und das flüssig gedachte Innere derselben ohne Zwischenraum auf einander folgen, so würde eine solche Fluthwelle in Wirklichkeit gar nicht zu Stande kommen können, sondern es würde die Tendenz zur Bildung einer solchen nur durch eine Vermehrung des Druckes des flüssigen Erdinneren gegen die feste Kruste bemerklich werden.

Wenn aber solche Fluthwellen wirklich im Erdinneren zu Stande kämen, so könnten diese ähnliche Wirkungen, wie die des Wassers auf der Oberfläche hervorbringen.

Jedenfalls sind die Aenderungen der Tageslänge, um die es sich handelt, und die Verminderung der Axe der Erdbahn so klein, dass sie selbst für die Beobachtungen mehrerer [2]) Jahrhunderte vollkommen unmerklich sind; vom theoretischen Standpunkte aus sind sie deshalb aber nicht weniger interessant.

Solche Fluthbewegungen der flüssigen Masse der Planeten haben sicherlich stattgefunden, als sich diese Himmelskörper noch in vollkommen feuerflüssigem Zustande befunden haben.

Vielleicht ist durch solche Fluthbewegungen, welche auf dem Monde besonders durch die Einwirkung der Erde hervorgerufen worden sein müssen, diesem seine Axendrehung schon früher vollkommen genommen worden, als er sich noch im flüssigen Zustande befand, und mag es davon herrühren, dass er jetzt uns immer nur eine Seite zukehrt und sich nicht mehr dreht.

---

[1]) Falb, Grundzüge zu einer Theorie der Erdbeben und Vulcanausbrüche. Graz 1871.

[2]) Mayer berechnet, dass durch die Meeresfluthen die Tageslänge in 2500 Jahren um $1/16$ Secunde zunehmen würde. Mechanik der Wärme S. 210. R.

Anmerkung 33.

Ueber eine Beweisführung Seguin's bei Betrachtung der Dampfmaschine.

Um nachzuweisen, dass während der Thätigkeit einer Dampfmaschine nothwendiger Weise Wärme verbraucht wird, bemerkt Seguin, dass wenn sich im Condensator alle dem Kessel entnommene Wärme wieder fände, diese Wärmemenge genügen müsse, um dieselbe Wirkung, die schon vorher stattgefunden hat, beliebig oft wieder hervorzubringen, vorausgesetzt, dass es möglich wäre, die im Condensationswasser enthaltene Wärme zu concentriren, so dass man mit derselben den fünfzehnten Theil seiner Masse auf 100^0 erwärmen und in gesättigten Dampf von dieser Temperatur überführen könnte; was ganz mit der Theorie in Uebereinstimmung sein würde.

Man könnte also mittelst einer endlichen Wärmemenge ins Unendliche Bewegung erhalten, was weder wahrscheinlich noch mit einer gesunden Logik verträglich ist.

Diese Auseinandersetzung ist nicht vollkommen befriedigend; denn die Concentration der Wärme, welche Seguin voraussetzt, kann nicht ohne einen gleichzeitigen Aufwand von Arbeit oder Wärme stattfinden. Nach dieser Auffassung würde man einen Körper auf die Temperatur von 100^0 durch Wärme bringen können, welche einem anderen Körper von 40^0 entlehnt wäre.

Wir haben in den vorhergehenden Auseinandersetzungen eben gesehen, unter welchen Bedingungen dies möglich ist.

Postscriptum Verdet's zu den Anmerkungen. (16. Juli 1862.)

Während des Druckes erhielt ich die: „L'exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur" von Hirn, welche der Verfasser der Akademie in der Sitzung vom 7. Juli 1862 überreicht hat. In diesem Werke erkennt Hirn die Irrthümer seiner früheren Schlussfolgerungen vollkommen an und giebt die Erklärung für die eigenthümlichen Resultate, welche seine Versuche über Maschinen ohne Expansion geliefert hatten. Die kritischen Bemerkungen, die sich auf diesen Gelehrten bezogen, sind daher gegenstandlos geworden. V.

Anmerkung 34.

Ueber die Abhängigkeit der Farbe des venösen Blutes von der Temperatur.

Um ein vollkommenes Verständniss zu erzielen, dürfte es geeignet sein, Einiges über die anatomischen und physiologischen Verhältnisse zuzufügen, welche im Organismus der höheren Thiere statthaben.

Die Blutgefässe zerfallen in drei Gattungen:

1) Die Arterien, welche dazu dienen, das Blut aus dem Herzen in die übrigen Körpertheile zu schaffen.

2) Die Venen, welche das Blut aus allen Theilen des Körpers in das Herz zurückführen.

3) Die Capillargefässe, durch welche die äussersten Zweige der Arterien und der Venen mit einander verbunden werden.

In diesen Blutgefässen vollbringt das Blut, so lange der Körper lebt, einen unaufhörlich sich wiederholenden Kreislauf.

Der Apparat, durch welchen diese Bewegungen des Blutes veranlasst werden, ist das Herz.

Das Herz zerfällt in zwei Hälften, eine rechte und eine linke; dieselben sind durch eine ununterbrochene Scheidewand von einander getrennt; jede Herzhälfte besteht aus einer Herzkammer und einem Vorhof. Jede Herzkammer steht durch eine Oeffnung mit ihrem Vorhof in Verbindung. Die Wandungen der Herzkammern, zumal der linken, werden durch kräftige Muskeln gebildet. Aus der linken Herzkammer wird bei jeder Zusammenziehung (Systole) ein Theil des in der linken Herzkammer befindlichen hellrothen Blutes in die Hauptschlagader (Aorta), und von da aus in sämmtliche übrige Arterien gepresst. Da die Arterien aber schon mit Blut gefüllt sind, so müssen sich die Wandungen dieser Gefässe bei Eintritt neuen Blutes erweitern. Lässt hierauf der Ueberdruck im Herzen nach, zieht sich dasselbe zusammen (Diastole), so verhindern besondere, ventilartig wirkende Klappen am Anfange der Aorta das Zurückströmen des Blutes in das Herz. Die Zusammenziehung der ausgedehnten elastischen Gefässwand treibt das Blut vorwärts und durch die vielfachen Verzweigungen der Arterien in die Capillargefässe und aus diesen in die Venen. Dieses dem Herzen entströmende Blut wird arterielles genannt und ist mit Sauerstoff und mit Nährstoffen beladen.

In den Capillargefässen, von welchen alle Gewebe durchzogen sind, verbindet sich dieser Sauerstoff mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der Nahrungsmittel; die durch diesen chemischen Process erzeugte Wärme ist die Quelle der thierischen Wärme des lebenden Organismus.

Bei diesem Verbrennungsprocesse wird Kohlensäure gebildet, diese löst sich im Blute auf und verleiht ihm eine dunkle Farbe.

Das dunkelgefärbte, seines Sauerstoffs beraubte und mit Kohlensäure geschwängerte Blut heisst: „venöses Blut". Die Venen führen dieses Blut und mit ihm mancherlei Producte der Verdauung, die ebenfalls in den Capillargefässen von demselben aufgenommen worden sind, nach dem Herzen zurück. Es gelangt in demselben in die rechte Vorkammer und hat, wenn es dahin zurückgekehrt ist, den sogenannten „grossen Kreislauf" vollbracht. Lässt die Zusammenziehung des Herzens nach und dehnen sich die Kammern wieder aus, so strömt Blut aus den Vorhöfen in die Kammern. Das in dem rechten Vorhof befindliche venöse Blut kommt somit in die rechte Herzkammer. Aus dieser wird es bei der nächsten

Contraction durch die Lungenpulsader in die Blutgefässe der Lunge geschafft. Die Lungenpulsader verzweigt sich in der Lunge in äusserst zahlreiche Capillargefässe, welche als Netze die zahllosen Lungenbläschen umhüllen, in welche die vielfachen Verzweigungen des Luftweges endigen.

Durch die äusserst dünnen Wandungen, welche das Blut von dem lufterfüllten Inneren der Lungenbläschen trennen, findet ein Austausch der Gase statt. Die Kohlensäure, welche in dem Blute enthalten ist, entweicht und Sauerstoff der Luft wird dafür aufgenommen.

Hierdurch erlangt das Blut seine hellrothe Farbe wieder und wird somit in arterielles zurückverwandelt.

Aus den Capillargefässen der Lunge gelangt dieses arterielle Blut durch vier Lungenblutadern zum Herzen zurück und zwar in die linke Vorkammer.

Aus dieser strömt das Blut bei der nächsten Diastole in die linke Herzkammer und beginnt bei der darauf folgenden Systole seinen Lauf von Neuem.

Den Weg des Blutes von der rechten Herzkammer durch das Capillargefässsystem der Lunge in den linken Vorhof zurück nennt man den „kleinen Kreislauf".

Der menschliche Körper ist somit einer Dampfmaschine vergleichbar. Die Nahrungsmittel entsprechen den Kohlen; aus der Verbrennung derselben stammt die höhere Temperatur und die Kraft, welche beide zu leisten im Stande sind. In beiden Fällen wird der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff der Atmosphäre entnommen, dem Kessel der Maschine entsprechen die Capillargefässe und deren Gewebe im ganzen Körper. Als Schornstein zur Ausführung der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure und gleichzeitig als Rost, durch den die Luft einströmt, dient die Lunge und der Athemweg.

Wie bereits erwähnt wurde, hat die im Körper durch Verbrennung der Nahrungsmittel gebildete Wärme einen doppelten Zweck. Ein Theil wird durch die Muskeln in Arbeit umgesetzt, ein anderer Theil dient dazu, die Temperatur des Körpers constant zu erhalten, dient also dazu, die Wärmeverluste zu decken, welche fortwährend durch Verdampfung von Wasser, durch Leitung und Strahlung herbeigeführt werden.

Zahlreiche Beobachtungen haben nun ergeben, dass die Temperatur im Inneren des menschlichen Körpers unabhängig von der äusseren Temperatur ist, und im gesunden Zustande 37° C. beträgt.

Wenn die äussere Temperatur niedrig ist, muss mithin der Wärmeverlust grösser sein, es müsste also in dem Capillarsysteme mehr Wärme zur Deckung dieses Verlustes producirt werden, als wenn die äussere Temperatur höher wäre. Es müssen bei niedriger äusserer Temperatur mithin mehr Nahrungsmittel verbrannt werden, in Gegenden aber, deren äussere Temperatur höher ist, weniger.

Wenn mehr Nahrungsmittel verbrannt werden, muss auch mehr Sauerstoff eingeathmet und mehr Kohlensäure gebildet werden; folglich

muss in kälteren Klimaten das venöse Blut mit mehr Kohlensäure, das arterielle aber mit mehr Sauerstoff beladen sein, als in wärmeren.

Der Farbenunterschied zwischen dem venösen und dem arteriellen Blut rührt aber von dem grossen Gehalte an Kohlensäure in dem ersten und der grösseren Menge von Sauerstoff in dem letzteren her, es muss demnach zwischen dem Farbenunterschied beider Blutarten und der Menge verbrannter Nahrungsmittel und folglich auch zwischen diesem Farbenunterschied und der im Organismus producirten Wärme eine Grössenbeziehung bestehen.

Es muss folglich die Farbe des venösen Blutes sich mit der äusseren Temperatur ändern.

In den kälteren Klimaten und Jahreszeiten werden daher die Menschen dunkleres Blut in ihren Venen führen, als in den heisseren Klimaten und in wärmeren Jahreszeiten.

Daher kommt es, dass Mayer in Java das venöse Blut viel röther fand, als in Europa.

Diese Beobachtung wurde für ihn der Ausgangspunkt zur Entdeckung des Grundprincipes der mechanischen Wärmetheorie [1]. R.

Ergänzung.

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu [2].

Im Abschnitte IV. der zweiten Vorlesung wurde auf ein wichtiges Gesetz aufmerksam gemacht; dasselbe lautete: Die Wärmemengen, welche in einer vollkommenen Wärmemaschine in Arbeit umgewandelt werden, und die Wärmemengen, welche gleichzeitig von einem heissen Körper (dem Heerde) auf einen kälteren Körper (den Condensator) übergeführt werden, stehen in einem constanten Verhältnisse.

Dieser Satz wurde bekanntlich durch die Formel dargestellt:

$$q - q' = \alpha \frac{(t_1 - t_0)}{1 + \alpha t_1},$$

oder wenn man mit

$$1 + \alpha t = T$$

die absolute Temperatur bezeichnet,

---

[1] Man sehe: Mayer, Mechanik der Wärme, 1867, Seite 249 u. s. f.

[2] Man sehe: Clausius, Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, Braunschweig 1867.

$$\frac{q - q'}{q} = \frac{T_1 - T_0}{T_1}.$$

Hierin ist q die gesammte Wärmeausgabe des wärmeren Körpers, des Kessels, dessen Temperatur T_1 ist, q' ist der Theil dieser Wärmemenge, welcher auf den kälteren Körper, den Condensator übertragen wird, dessen absolute Temperatur T_0 ist.

Subtrahirt man obige Gleichung von der identischen Gleichung

$$1 = 1,$$

so erhält man:

$$\frac{q'}{q} = \frac{T_0}{T_1} \text{ oder}$$

$$\frac{q'}{T_0} = \frac{q}{T_1},$$

eine Gleichung, die man auch schreiben kann:

$$\frac{q'}{T_0} - \frac{q}{T_1} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1).$$

Dieser Satz ist einer wesentlichen Erweiterung fähig und gilt in etwas abgeänderter Form nicht nur für die Vorgänge, die sich in Wärmemaschinen vollziehen, sondern er ist auf alle Vorgänge anwendbar, bei welchen Arbeit in Wärme oder umgekehrt Wärme in Arbeit verwandelt wird.

Da die Umformung von Wärme in Arbeit und ebenso der Uebergang von Wärme von höherer Temperatur in Wärme von niederer Temperatur eine Verwandlung ist, so nennt man diesen Satz, um den es sich handelt, nach dem Vorgange von Clausius den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen und bezeichnet ihn gewöhnlich als den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Derselbe gilt, wie man sieht, nur für Kreisprocesse, welche vollkommen umkehrbar sind, wie dies bei vollkommenen Wärmemaschinen vorausgesetzt wurde.

Wäre der Kreisprocess ein complicirterer, so würde die oben entwickelte Gleichung in die allgemeinere

$$\Sigma \frac{q}{T} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad \text{I)}$$

übergehen.

Es giebt jedoch auch noch Verwandlungen anderer Kräfteformen in einander und alle unterliegen diesem Gesetze.

So lockert z. B. bekanntlich die Wärme den Zusammenhang der Moleküle, indem sie gleichzeitig äussere Kräfte und Wirkungen innerer Molekularkräfte überwindet, indem sie also Arbeit leistet.

Wenn die Einwirkung der Wärme genügend kräftig ist, so werden bekanntlich feste Körper in flüssige, flüssige Körper in gasförmige verwandelt, es werden also die Aggregatzustände verändert; es wird die Aggregation vermindert. Clausius nennt daher diese Wirkung der Wärme: „Disgregation“

Wählt man die Einheit zweier äquivalenter Verwandlungen passend, so kann man dieselben einander gleichsetzen.

Da man aber jede Gleichung von der Form

$$V_1 = V_2$$

auch auf die Form

$$V_1 - V_2 = 0$$

bringen kann, so lässt sich dieser Satz auch in folgender Weise aussprechen.

Bei jedem Vorgange ist die algebraische Summe der stattfindenden Verwandlungen gleich Null.

Es ist jedoch nöthig, hier auf eine Beschränkung aufmerksam zu machen, die bei dem einen Beispiel bestimmt ausgesprochen worden ist und bei dem anderen ebenfalls erfüllt ist, nämlich die, dass die Vorgänge, um die es sich handelt, umkehrbar seien.

Fügt man diese Beschränkung bei, so erhält man den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie nunmehr in der Form, welche Clausius diesem Satze gegeben hat:

Bei jedem noch so complicirten Processe, bei welchem ein oder mehrere Körper beliebige, umkehrbare Veränderungen erleiden, muss die algebraische Summe aller vorkommenden Verwandlungen gleich Null sein.

Der zweite Hauptsatz heisst daher wohl auch der Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen, während der erste Hauptsatz, der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit genannt wird.

Wir wollen nur zunächst an einigen weiteren Beispielen anschaulich machen, dass es wirklich nothwendig war, die Beschränkung einzuführen, dass der zweite Hauptsatz nur für umkehrbare Verwandlungen gültig sei.

In dem vorhin erwähnten Beispiele, in welchem wir die Disgregationsänderungen eines Gases betrachteten, wurde immer vorausgesetzt, dass der Druck des Gases ungeändert bliebe, oder besser gesagt, dass der äussere Druck, welcher bei der Ausdehnung des Gases überwunden worden war, immer nur um unendlich wenig kleiner als die ausdehnende Kraft des Gases war. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, das Gas durch denselben äusseren Druck auch wieder zusammenzudrücken und in seinen Anfangszustand zurückzuführen.

Dann durchläuft das Gas alle Aenderungen, die es bei der Ausdehnung erfahren hatte, noch einmal, aber in entgegengesetztem Sinne und entgegengesetzter Reihenfolge.

Das Gas könnte aber dieselben Volumen- und Disgregationsänderungen auch auf eine andere Weise erfahren.

Verbinden wir nämlich das Gefäss, dessen Volumen v war, in welchem sich das Gas befindet, mit einem zweiten Gefässe, dessen Volumen $v_1 - v$ beträgt und welches vollkommen luftleer gepumpt worden ist und öffnen nun plötzlich die Verbindungsröhre zwischen beiden Gefässen, so wird das Gas sich in das leere Gefäss hineinstürzen und so lange in dasselbe einströmen, bis in beiden Gefässen der Druck gleich geworden ist. Das Volumen des Gases ist dann v_1; die Disgregationsänderung ist dieselbe, wie in dem früher von uns betrachteten Beispiele.

Aus den früher besprochenen Versuchen Joule's wissen wir, dass bei einer solchen Volumenänderung eines Gases weder eine Temperaturänderung stattfindet, noch eine Arbeit von dem Gase geleistet wird.

Das Gas kann aber nicht auf sein ursprüngliches Volumen wieder zusammengepresst werden, ohne dass eine Arbeit aufgewendet und Wärme producirt wird; dieser Vorgang ist also nicht umkehrbar.

Sollte das Gas zusammengedrückt, seine Disgregation also vermindert werden, so ist das nicht anders möglich, als dass gleichzeitig Arbeit in Wärme verwandelt wird; die Disgregation des Gases kann sich jedoch, wie wir soeben gesehen haben, vermehren, ohne dass gleichzeitig eine äquivalente Verwandlung von Arbeit in Wärme oder Wärme in Arbeit stattfindet.

Wenn wir nun die Verwandlung von Arbeit in Wärme und die Disgregationsvermehrung positive Verwandlungen nennen, dagegen die entgegengesetzten Verwandlungen von Wärme in Arbeit und die Disgregationsverminderung negative Verwandlung nennen, so sehen wir: die Disgregationsverminderung, das ist eine negative Verwandlung, kann nicht ohne eine gleichzeitige positive Verwandlung vor sich gehen; die Disgregationsvermehrung dagegen, das ist eine positive Verwandlung, kann unter Umständen auch ohne negative Verwandlung stattfinden.

Betrachten wir nun die anderen Verwandlungsarten. Wenn Wärme in Arbeit verwandelt wird, so findet stets gleichzeitig entweder eine Disgregationsvermehrung statt, oder es wird, wie bei den Kreisprocessen, die sich in den Maschinen vollziehen, eine Wärmemenge von einem heissen zu einem kalten Körper übergehen. Nennt man nun ebenfalls den Wärmeübergang von einem heissen zu einem kälteren Körper eine positive Verwandlung, die Verwandlung von Wärme in Arbeit eine negative Verwandlung, so kann man sagen, da es kein Beispiel giebt, in dem diese negative Verwandlung ohne eine entsprechende positive Verwandlung vor sich geht, dass die negative Verwandlung von Wärme in Arbeit nothwendig mit einer gleichzeitigen positiven Verwandlung verbunden sein muss.

Die positive Verwandlung von Arbeit in Wärme kann dagegen, wie viele Beispiele zeigen, ohne eine entsprechende gleichzeitige negative Verwandlung vor sich gehen; so findet z. B. bei Reibung, Luftwiderstand, kurz bei den meisten Widerstandsarbeiten eine Verwandlung von Arbeit in Wärme statt, ohne dass gleichzeitig Disgregationsveränderungen,

Uebergang von Wärme höherer Temperatur in Wärme niedriger Temperatur u. s. f. gleichzeitig nothwendig eintreten müssen.

Also auch hier kann die negative Verwandlung in Wärme nicht ohne eine gleichzeitige positive Verwandlung, wohl aber die positive Verwandlung von Arbeit in Wärme ohne gleichzeitige negative Verwandlungen vor sich gehen.

Auch die dritte von uns betrachtete Art der Verwandlung: der Uebergang von Wärme von einem Körper zum anderen, die Verwandlung einer Wärmemenge Q, welche die Temperatur T besitzt, in eine Wärmemenge Q, welche die Temperatur T' besitzt, bestätigt dieses aufgefundene Gesetz.

Es besteht bekanntlich eine natürliche Tendenz der Wärme, von wärmeren Körpern auf kältere überzugehen, und dieser Vorgang findet bei Leitung und Strahlung statt, ohne dass gleichzeitig eine andere Umwandlung dieselbe zu veranlassen braucht.

Dagegen kann ein der natürlichen Tendenz der Wärme entgegengesetzter Vorgang, nämlich die Ueberführung von Wärme, die einem kälteren Körper entnommen ist und auf einen wärmeren Körper übertragen wird, nur dann eintreten, wenn gleichzeitig Arbeit in Wärme umgesetzt [1]) oder gleichzeitig die Disgregation eines Körpers vermehrt wird [2]).

Nennen wir, wie schon vorher erwähnt wurde, die Verwandlung von Wärme höherer Temperatur und Wärme niederer Temperatur eine positive, dagegen den Uebergang von Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper eine negative Verwandlung, so kann man aus allen den betrachteten Fällen schliessen:

Negative Verwandlungen können nur stattfinden, wenn dieselben durch positive Verwandlungen compensirt werden, positive Verwandlungen können jedoch auch ohne gleichzeitige negative Verwandlungen eintreten. Uncompensirte Verwandlungen können also nur positiv sein.

Dieser Satz lässt eine interessante Anwendung auf den allgemeinen Haushalt der Natur zu.

Wir haben gesehen, dass eine allgemeine Tendenz in der Natur

---

1) Man erinnere sich an das Beispiel S. 20 einer Dampfmaschine, welche durch eine äussere Kraft gezwungen wird, sich in einem ihrem gewöhnlichen Gange entgegengesetzten Sinne zu bewegen.

2) Als Beispiel könnte der Fall dienen, dass ein heisses Gas von der Temperatur A'' durch die Ausdehnung eines kälteren festen Körpers, der sich von der Temperatur A auf A' erwärmt, comprimirt würde, wenn sowohl A als A' kleiner als A'' sind.

vorhanden ist, die Disgregation zu vermehren, ferner Arbeit in Wärme umzusetzen und bestehende Wärmedifferenzen auszugleichen. Dies ist ja die Auslegung des Satzes, dass uncompensirte Verwandlungen nur positiv sein können.

Die Engländer bezeichnen diese Tendenz der Natur mit dem Ausdruck, es besteht in der Natur ein Streben, die Energie zu zerstreuen oder zu entarten (to dissipate energy).

Der Fall, dass eine in der Natur vorkommende Verwandlung vollkommen umkehrbar ist, ist ein Grenzfall, der nur selten oder nie streng erreicht wird. Es wird daher das Ergebniss der positiven Verwandlung sich stetig in der Natur vermehren. Die Wärme eines Körpers, die nicht mehr in Wärme eines kälteren Körpers übergeführt werden kann, muss also Wärme bleiben, kann nicht mehr zu Arbeitsleistung benutzt, nicht mehr in andere Wirkungsformen umgesetzt werden.

Die Menge dieser unverwandelbaren Wärme muss mithin immer zunehmen, da sie durch die uncompensirten positiven Verwandlungen fortdauernd vermehrt wird.

Die Folge davon ist, dass die Welt einem Endzustande zustrebt, in welchem künftig alle im Gesammthaushalte wohnende Energie in Wärme von gleicher Temperatur verwandelt worden ist, in Wärme, die nicht mehr in andere Kräfteform umgesetzt werden kann.

Wenn dieser Zustand eingetreten ist, wird die Natur todt sein und bleiben müssen.

Thomson hat mit seltenem Scharfsinn die kühnsten Consequenzen aus diesen Betrachtungen zu ziehen gewusst und dieselben in folgenden Sätzen ausgesprochen [1]:

„1) Es besteht in der Welt ein allgemeines Streben, die mechanische Energie zu zerstreuen.

2) Eine Wiederherstellung von mechanischer Energie (negative Verwandlung) ohne mehr als ein Aequivalent von Zerstreuung ist in unbeseelten materiellen Processen unmöglich und wird durch organisirte Materie wahrscheinlich nie ausgeführt, mag dieselbe mit vegetabilischem Leben begabt oder dem Willen eines beseelten Geschöpfes unterworfen sein.

3) Innerhalb einer endlichen, vergangenen Zeitperiode muss die Erde unbewohnbar gewesen sein und innerhalb einer endlichen, kommenden Zeitperiode muss die Erde für Menschen, Thiere und Pflanzen, wie sie jetzt constituirt sind, wiederum unbewohnbar werden; es sei denn, dass Vorgänge stattgefunden haben oder stattfinden werden, welche nach den Naturgesetzen, welche heute die Welt regieren, unmöglich sind.“

Wer sollte nicht staunen über die Kühnheit und Tragweite der

---

[1]) Thomson, Proceed. of the Royal Soc. of Edinburgh, April 1852, und Phil. Mag. 4. Serie, Bd. IV, S. 304. On a Universal Tendency in Nature to the Dissipation of Mechanical Energy.

Schlussfolgerungen, welche Thomson's genialer Scharfsinn aus den einfachen Gleichungen abzuleiten verstanden hat, in denen sich der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ausdrückt?

Das Verdienst der ersten Entdeckung dieser Gleichungen jedoch, aus denen seine Schlussfolgerungen sich ergeben, gebührt Carnot und Clausius. Carnot hat den zweiten Hauptsatz seinem wesentlichen Inhalte nach entdeckt, jedoch war die Form, in welcher er denselben aussprach, unrichtig, da er bei Formulirung und Beweis desselben von der falschen Annahme ausging, dass die Wärme unzerstörbar sei.

Späterhin hat Clausius den Carnot'schen Satz dahin modificirt, dass derselbe nicht mehr dem ersten Hauptsatze und somit dem Principe von der Erhaltung der Kraft widerspricht und ihn in der richtigen noch heute gültigen Form ausgesprochen [1]).

Er beweist, dass derselbe aus dem in der Natur der Wärme begründeten Streben hervorgeht: bestehende Temperaturdifferenzen auszugleichen.

Aus dem zweiten Hauptsatze aber geht hervor, dass Verwandlung von Wärme in Arbeit nie ohne Compensation durch einen Uebergang von Wärme von einem wärmeren Körper auf einen kälteren vor sich gehen kann. Schon damals bekannte Thatsachen aber lehrten, dass Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper auch ohne Compensation übertragen wird, und dass Arbeit in Wärme auch ohne Compensation, z. B. bei der Reibung, umgesetzt wird.

Späterhin hat Clausius dem Naturgesetze, welches vorhin in der Form ausgesprochen wurde, dass uncompensirte Verwandlungen nur positive sein können, in einer anderen Form den allgemeinsten Ausdruck gegeben [2]).

Clausius bezeichnet nämlich die algebraische Summe aller derjenigen Verwandlungen, welche vor sich gehen müssten, um einen Körper in den Zustand überzuführen, in dem er sich jetzt befindet, mit dem Namen Entropie.

Da nun die Summe der positiven Verwandlungen nie kleiner als die Summe gleichzeitiger negativer Verwandlung sein kann, meist aber grösser ist, so folgt daraus, dass die Entropie der ganzen Welt fortwährend zunimmt.

Clausius formulirt dieses Resultat in dem Satze:

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

R.

---

[1]) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 79, 1850. Abhandlungen Bd. 1, S. 50. Ueber die bewegende Kraft der Wärme etc.

[2]) Clausius, Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Braunschweig 1867, S. 17.

SYSTEMATISCHE DARSTELLUNG

DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

I.

VORBEGRIFFE.

A. Einleitung.

1. Ursprung der Theorie.

Die ersten Begriffe, welche man für Andeutungen der Grundgedanken der mechanischen Wärmetheorie halten könnte, gehen in so fern liegende Zeiten zurück, dass man den Ursprung derselben kaum mit Genauigkeit angeben kann; so haben einige griechische Philosophen, indem sie die zerstörende Wirkung des Feuers beobachteten, die Wärme als einen Erfolg der Bewegung der kleinsten Theile der Materie angesehen. Die erste sichere Grundlage der Theorie findet sich jedoch erst in den Betrachtungen, welche über die Erscheinung der Reibung angestellt worden sind.

Seit langer Zeit hat man den Bewegungsverlust, den man bei der Reibung oder dem Stosse zweier Körper bemerkt und die Entwickelung von Wärme, die daraus hervorzugehen scheint, dadurch erklärt, dass man annahm, die letztere sei nichts Anderes als der Erfolg einer zitternden Bewegung der Moleküle und diese werde durch die Absorption eines Theiles der äusserlich sichtbaren Bewegung, die zu verschwinden scheint, beschleunigt. Diese Ideen waren in der Zeit der wissenschaftlichen Wiedergeburt, welche durch Baco eingeleitet und von Descartes fortgesetzt wurde, allgemein verbreitet; aber die Philosophen thaten Nichts, als dass sie dieses Gemeingut in ihre Bücher überführten, ohne jedoch dessen ganz Tragweite zu erkennen.

Viel später und beinahe erst in unseren Tagen wurde durch die Versuche, welche feststellten, dass strahlende Wärme und Licht nur verschiedene Erfolge derselben Ursache seien, der Hypothese von den Wärmeschwingungen eine bemerkenswerthe Bestätigung gebracht, die ihr Ausgangspunkt nicht vorhersehen liess.

Heute ist es allgemein bekannt, dass die Wärmeerscheinungen mechanische Erscheinungen sind und folglich allen Gesetzen der Bewegung unterliegen.

2. Der Name, mit dem man dieselbe bezeichnet.

Der Name „mechanische Wärmetheorie", mit dem man gewöhnlich den Gegenstand, der uns beschäftigt, bezeichnet, ist, zufolge seiner sehr beschränkten Bedeutung, vielleicht nicht der allergeeignetste; aber die anderen Namen, die einige Male verwendet worden sind: „Erhaltung der Kraft", „Wechselbeziehungen der physikalischen Kräfte", sind noch weniger zutreffend; der erste dieser Ausdrücke ist ohne besondere Erläuterung unverständlich und der zweite hat den Uebelstand, an eine Menge oberflächlicher Speculationen ohne Tragweite zu erinnern, die man unter diesem Namen vorgebracht hat. Wir wollen den Namen: „Mechanische Wärmetheorie" beibehalten, trotzdem, dass sich die Wissenschaft weit über die Grenze, welche dieser Ausdruck andeutet, ausgedehnt hat und trotzdem, dass eine grosse Zahl von Erscheinungen, welche anderen Theilen der Physik, welche der Chemie, der Physiologie und selbst der Astronomie angehören, mit der neuen Wissenschaft in Beziehung getreten sind und trotzdem, dass dieser Name gar sehr an den beschränkten Ausgangspunkt erinnert.

3. Ueber eine zu allgemeine Auffassung und Darstellung dieser Theorie durch Macquorn Rankine.

Man hat sich einige Male bemüht, diese Theorie unabhängig von jeder Hypothese über die Natur der Wärmeerscheinungen darzustellen.

So versuchte Rankine indem er die gewöhnlichen Voraussetzungen über Atome und Kräfte, durch welche man alle Erscheinungen der physikalischen Wissenschaften erklärt, verliess, ein neues System herzustellen, welches nichts Hypothetisches mehr enthielte, und hat versucht, die Gesetze der Wärmeerscheinungen in einer absoluten Allgemeinheit darzustellen.

Die gewöhnlichen Betrachtungen der Kräfte ersetzt er durch Discussionen einer neuen Quantität: der „Energie", die in den Körper theilweise in einem Zustand der Wirklichkeit (Actualität), theilweise in einem Zustand der Möglichkeit (Potentialität) vorhanden ist; er schuf so eine neue Wissenschaft, die er: „Energetik" [1]) nennt, von welcher die rationelle Mechanik nur ein besonderer Fall ist.

---

[1]) M. Rankine, Edinburgh Journal 21. Serie, Bd. II, S. 100. Outlines of the Science of Energetics.

Es mag ohne Zweifel für die, welche sich mit der Philosophie der Naturwissenschaften beschäftigen, interessant sein, die Principien der Mechanik auf andere abstractere und allgemeinere Principien zurückgeführt zu sehen; ein so allgemeiner Standpunkt ist jedoch für die Betrachtung und Auseinandersetzung einer Wissenschaft, welche auf ganz andere Weise entdeckt worden ist, wenig geeignet. Eine solche Methode mangelt der Klarheit und bis zu einem gewissen Grade des Vertrauens, da die Principien der Mechanik bisher immer als sichere Führer gedient haben und noch heute die Entdecker leiten.

4. Welchen Weg wird man bei dieser Auseinandersetzung einschlagen?

Die eigentliche Aufgabe des Physikers besteht darin, die Erscheinung immer auf Dasjenige zurückzuführen, was uns als das Einfachste und Klarste erscheint, auf die Bewegung. Wir werden davon ausgehen, dass wir die Wärmeerscheinungen als identisch mit mechanischen Erscheinungen annehmen; wir werden uns aber nicht dadurch beschränken, dass wir unsere Voraussetzung zu zeitig specialisiren, dass wir untersuchen, in was für einer Art von Bewegung die Wärme besteht.

Die Undulationstheorie der Optik bietet uns ein Beispiel für den einzuschlagenden Weg.

Fresnel und vor ihm Joung und Huyghens haben versucht, alle möglichen Folgerungen nur aus der einen Annahme herzuleiten, dass das Licht eine schwingende Bewegung sei, und Fresnel hat die Art der Bewegung nicht eher specialisirt, als bis er durch die Betrachtung der Interferenzerscheinungen des polarisirten Lichts dazu geführt wurde. Ebenso werden wir zunächst nur von der Annahme ausgehen, dass Wärmevorgänge mechanische Erscheinungen sind, und wir werden diese Hypothese nicht eher specialisiren, als bis alle Folgerungen dieser ersten Voraussetzung erschöpft sind. Wir werden weiterhin eine besondere Art von Körper finden, in denen die Molekularkräfte Null zu sein scheinen, und für die man sich mit einer grossen Wahrscheinlichkeit eine Vorstellung von den Einzelheiten der Erscheinungen und Vorgänge machen kann. Wir werden damit beginnen, gewisse Principien der Mechanik genau zu definiren, die für die Entwickelung der Theorie unumgänglich nothwendig sind; hierauf werden wir an die allgemeinen Resultate erinnern, die man aus Versuchen ableiten kann, welche lediglich der Wärmelehre angehören, d. h. an Versuche, in denen die Wärmewirkungen nur unter sich verglichen werden.

Für den grössten Theil der Leser werden diese Vorbegriffe nur eine Wiederholung von Bekanntem bringen; dieselbe wird indess nicht überflüssig sein, weil sie uns gestattet, eine grössere Anzahl allgemeiner Ausdrücke, die in der Wärmetheorie gebräuchlich sind, mit Schärfe zu definiren.

B. Sätze aus der Mechanik.

5. Arbeit einer Kraft.

Unter Arbeit einer Kraft von gleichbleibender Grösse und Richtung, welche parallel der Bewegungsrichtung des Angriffspunkts wirkt, versteht man das Product aus der Stärke der Kraft und der Grösse des zurückgelegten Weges. Die Arbeit ist positiv oder negativ, je nachdem die Kraft eine bewegende oder eine widerstehende ist.

Ist die Kraft gegen die Richtung der Verschiebung geneigt, so ist die Arbeit gleich dem Product aus dem Wege und der Projection der Kraft auf die Richtung der Verschiebung; das Vorzeichen der Arbeit ist dasjenige des Cosinus des Winkels, den beide Richtungen mit einander einschliessen.

Wenn die Kraft nach Grösse und Richtung veränderlich ist, so betrachtet man die elementare Arbeit, die in einer unendlich kleinen Zeit geleistet wird, so dass man während dieses Zeitraums die Kraft als constant und die Verschiebung als geradlinig voraussetzen kann. Mit Hülfe der Methoden der Integralrechnung bildet man hierauf die Summe dieser elementaren Arbeiten für einen beliebigen Zeitabschnitt.

6. Der Satz von der lebendigen Kraft.

Zerlegt man eine Kraft in drei Componenten X, Y und Z, welche parallel den drei Coordinatenaxen sind, und bezeichnet ferner mit dx, dy, dz die Componenten einer unendlich kleinen Verschiebung, bezogen auf dieselben drei Axen, so ist die entsprechende elementare Arbeit gleich:

$$X \,.\, dx + Y \,.\, dy + Z \,.\, dz.$$

In jedem Lehrbuche der Mechanik wird gezeigt, dass

$$X\, dx + Y\, dy + Z\, dz = d\left(\frac{m\, v^2}{2}\right)$$

ist, wobei m die bewegte Masse und v die Geschwindigkeit im betrachteten Moment bezeichnet. Die Grösse $\frac{m\, v^2}{2}$ führt den Namen: „lebendige Kraft“, oder „kinetische Energie der bewegten Masse“.

Man kann die vorstehende Gleichung folgendermaassen in Worte übersetzen:

Bei der Bewegung eines materiellen Punktes ist die Summe der elementaren Arbeiten der verschiedenen an dem Punkte angreifenden Kräfte gleich der Zunahme der lebendigen Kraft der bewegten Masse, welche in derselben Zeit stattfindet.

Diese Gleichung gilt für jeden unendlich kleinen Zeitabschnitt, sie gilt folglich auch für die Summe einer beliebigen Anzahl solcher kleinen Zeiträume, d. h. sie gilt auch für einen endlichen Zeitabschnitt.

Dies ergiebt folgenden Satz:

Die während einer endlichen Zeit von verschiedenen an einem materiellen Punkte angreifenden Kräften geleistete Summe von Arbeitsgrössen ist gleich dem Zuwachs, welchen die lebendige Kraft dieses Punktes während dieser Zeit erfährt.

Dieser Satz wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\int (X \, . \, dx + Y \, . \, dx + Z \, . \, dz) = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{1}{2} m v_1^2 .$$

Hat man ein System materieller Punkte, so muss man diese Gleichung auf jeden derselben anwenden und die entsprechenden Glieder zusammen addiren; dies ergiebt den allgemeinsten Ausdruck des Satzes von der lebendigen Kraft, welcher lautet:

$$\Sigma \int (X \, . \, dx + Y \, . \, dx + Z \, . \, dz) = \Sigma \frac{m v^2}{2} - \Sigma \frac{m v_1^2}{2} .$$

7. Ein Fundamentaltheorem der praktischen Mechanik.

In vielen Fällen nöthigt uns der Umstand, dass uns das eigentliche Wesen der Erscheinungen nicht bekannt ist, ausser den Kräften noch Widerstandskräfte anzunehmen, die Functionen der Geschwindigkeiten sind (z. B. Luftwiderstand). Die Reibung ist zwar keine Function der Geschwindigkeit, sie ist jedoch Null, wenn die Differenz der Geschwindigkeiten der reibenden Flächen gleich Null wird. Die Integration des Ausdruckes

$$X \, . \, dx + Y \, . \, dy + Z \, . \, dz$$

ist alsdann nur unter der Bedingung möglich, dass man den Anfangszustand und das besondere Bewegungsgesetz jedes Punktes kennt.

Ist diese Bedingung erfüllt, so lassen sich alle Grössen, die in dem Ausdruck vorkommen, als Functionen einer einzigen unabhängigen Variabelen, z. B. der Zeit, ausdrücken und dann ist es immer möglich, die Integration auszuführen.

Die einzige allgemeine Consequenz, die man alsdann aus vorstehender Gleichung ziehen kann, ist der folgende Satz, der gewöhnlich als Grundlage der Theorie der Maschinen dient:

In jeder Maschine, die den Zustand gleichförmiger oder gleichförmig periodischer Bewegung erlangt hat, ist die Summe der Arbeiten während der Dauer einer Periode Null.

8. Der Satz von der Gleichheit der bewegenden Arbeit und der Widerstandsarbeit, den man aus diesem Theorem ableiten kann, genügt zur Lösung der Aufgaben der praktischen Mechanik, wenn man, ohne zu versuchen auf das Wesen der passiven Widerstände einzugehen, sich darauf beschränkt, die Maschinen vom experimentellen Gesichtspunkte aus zu betrachten. Wenn man z. B. bemerkt, dass der Luftwiderstand als ein Ausdruck dargestellt werden kann, welcher proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit ist, so führt man in die Gleichungen eine Widerstandskraft ein, die proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit ist. Wird im Gegentheile die Luft als Motor verwendet, so wird man unter den bewegenden Kräften eine Kraft aufnehmen, welche proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit ist. Ebenso verfährt man mit der Reibung, man nimmt dieselbe unter die Widerstandskräfte auf. Mit einem Worte, man wird ohne Bedenken in die Gleichungen Kräfte jeder Art, Functionen aller Grössen aufnehmen, durch welche die Bewegung der Maschine beeinflusst werden kann.

Bei einer wissenschaftlichen Betrachtung darf man sich jedoch nicht mit solchen vorläufigen Correctionen begnügen. Nur wenn es durchaus nicht zu umgehen ist, darf man auf die folgenden beiden von Newton aufgestellten Grundsätze verzichten.

9. Grundsätze von Newton.

1. Betrachtet man zwei materielle Punkte für sich und nimmt an, dass dieselben dem Einflusse der übrigen Naturkörper entzogen sind, so setzt sich die Wirkung, welche dieselben auf einander ausüben, aus gleichen und entgegengesetzten Kräften zusammen, von denen je eine an jedem der beiden Punkte angreift; dieselben wirken in der Richtung der Verbindungslinie und ändern sich nur mit dem Abstande der Punkte.

2. Fügt man zu dem Systeme dieser zwei Punkte einen dritten hinzu, so wird man neue Wirkungen einführen können, die gegenseitige Wirkung der beiden ersten Punkte wird dadurch aber nicht geändert.

Es folgt hieraus, dass man die Bewegungsgleichungen irgend eines Systemes von Punkten erhält, wenn man jeden der Punkte betrachtet, als bilde er mit jedem der übrigen ein binäres System.

Diesen beiden Principien hat bisher nicht eine einzige physikalische Erscheinung widersprochen, man kann dieselben daher wohl ohne Weiteres zugeben; sie sind der Ausgangspunkt aller Fortschritte der Molekularphysik und der rationellen Mechanik gewesen. Sie zeigen, dass die ein-

zigen Kräfte, auf welche man schliesslich die Erklärung aller Erscheinungen beziehen muss, die gegenseitigen Wirkungen materieller Punkte sind, die sich mit Intensitäten anziehen oder abstossen, die nur von ihrem Abstande und ihrer Masse abhängen.

10. Centralkräfte.

Anwendung auf den Satz von der lebendigen Kraft.

Wir wollen mit Helmholtz Kräfte, welche den eben genannten Bedingungen genügen, Centralkräfte nennen und untersuchen, welche Folgerungen sich aus der Gleichung der lebendigen Kräfte ergeben, wenn man sich darauf beschränkt, nur derartige Kräfte zu betrachten.

Aus dem betrachteten materiellen Systeme wählen wir zwei Punkte M und M', nennen x, y, z und x', y', z' ihre Coordinaten, bezogen auf drei rechtwinklige Axen, und bezeichnen mit r den Abstand beider Punkte.

Mit $\varphi(r)$ bezeichnen wir die Function des Abstandes, welche die gegenseitige Wirkung der beiden Punkte darstellt, und setzen voraus, dass die Massen in dieser Function mit eingeschlossen sind; dann werden die den Axen parallelen Componenten der Wirkungen von M' auf M ausgedrückt durch:

$$\varphi(r)\frac{x-x'}{r};\quad \varphi(r)\frac{y-y'}{r};\quad \varphi(r)\frac{z-z'}{r}.$$

Die Componenten der Wirkung von M auf M' werden dieselben sein, aber entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, also:

$$-\varphi(r)\frac{x-x'}{r};\quad -\varphi(r)\frac{y-y'}{r};\quad -\varphi(r)\frac{z-z'}{r}.$$

Alsdann wird der Differentialausdruck:

$$\Sigma(X\,.\,dx + Y\,.\,dy + Z\,.\,dz)$$

aus folgenden sechs Grössen bestehen:

$$\varphi(r)\frac{x-x'}{r}dx;\quad \varphi(r)\frac{y-y'}{r}dy;\quad \varphi(r)\frac{z-z'}{r}dz;$$

$$-\varphi(r)\frac{x-x'}{r}dx';\quad \varphi(r)\frac{y-y'}{r}dy';\quad \varphi(r)\frac{z-z'}{r}dz'.$$

Dieselben bilden zusammen den Ausdruck:

$$\frac{\varphi(r)}{r}\,.\,[(x-x')(dx-dx') + (y-y')(dy-dy') + (z-z')(dz-dz')].$$

Der Werth innerhalb der Klammern steht in einer einfachen Beziehung zu r. Es ist bekanntlich:

$$r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + z-z')^2,$$

woraus folgt:

$$r \, . \, dx \doteq (x - x')(dx - dx') + (y - y')(dy + dy') + (z - z')(dz - dz').$$

Der obige Ausdruck reducirt sich also auf den einfacheren:

$$\varphi(r) \, dr.$$

Aber die Rechnung, die wir soeben ausgeführt haben, lässt sich für irgend welche Gruppe von zwei Punkten wiederholen, so dass man das Differential

$$\Sigma (X \, . \, dx + Y \, . \, dy + Z \, . \, dz)$$

schreiben kann:

$$\Sigma \, \varphi(r) \, dr.$$

Dieser Ausdruck aber lässt sich immer integriren, und das Integral hängt lediglich von der gegenseitigen Lage der Punkte des Systemes ab, dasselbe ist vollkommen bestimmt, wenn man die Abstände angiebt, die in allen Gruppen stattfinden, welche aus je zwei dieser Punkte bestehen; durch die Abstände ist aber wohl die relative Lage, nicht aber die absolute Lage dieser Punkte im Raume bestimmt.

Wenn man also mit

$$f(x \, y \, z, x' \, y' \, z', x'' \, y'' \, z'' \ldots)$$

eine Function der Coordinaten dieser Punkte bezeichnet, welche nur von der gegenseitigen Lage der Punkte abhängt, so kann die Gleichung der lebendigen Kräfte auch auf folgende Weise geschrieben werden:

$$f(x \, y \, z, x' \, y' \, z', x'' \, y'' \, z'' \ldots) - f(x_0 \, y_0 \, z_0, x_0' \, y_0' \, z_0', x_0'' \, y_0'' \, z_0'' \ldots) = \Sigma \frac{m \, v^2}{2} - \Sigma \frac{m \, v_0^2}{2}.$$

11. Ueber die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile.

Die vorstehende Gleichung zeigt unmittelbar, dass, wenn zu zwei verschiedenen Zeitpunkten die gegenseitige Stellung der verschiedenen Punkte des Systemes dieselbe wird, die Summe der lebendigen Kräfte zu diesen beiden Zeitpunkten genau denselben Werth haben wird, sie zeigt somit die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile.

In der That ein Perpetuum mobile herstellen, heisst ein System von materiellen Punkten finden, welches durch seine Bewegung eine Arbeit zu leisten im Stande ist, wenn am Anfang und am Ende dieser Bewegung die gegenseitige Lage der Punkte dieselbe ist; nach dem Princip von den lebendigen Kräften zieht aber das Leisten von Arbeit ein Anwachsen der lebendigen Kräfte nach sich, folglich kann die gegenseitige Stellung nicht dieselbe sein. Sobald als alle Kräfte centrale sind, ist es also unmöglich, ein Perpetuum mobile herzustellen [1]).

[1]) Die Engländer nennen ein solches System, in welchem nur Centralkräfte wirken, ein dynamisch conservatives oder kurzweg conservatives System.

12. Eine Eigenschaft der Kräftefunction.

Die Function $f(x\ y\ z,\ x'\ y'\ z',\ x''\ y''\ z''\ \ldots)$, durch welche wir das Integral des Ausdrucks $\Sigma\ \varphi\ (r)\ dr$ dargestellt haben, ist so beschaffen, dass ihre Derivirten nach den Coordinaten eines einzelnen Punktes des Systems die drei Componenten der an diesem Punkte angreifenden Kraft darstellen; man nennt sie Kräftefunction, und es ist aus der Mechanik bekannt, dass, sobald für eine Stellung des Systemes die Kräftefunction ein Maximum ist, in dieser Stellung stabiles Gleichgewicht stattfindet [1]).

13. Bemerkenswerthe Form der Gleichung von der lebendigen Kraft.

Man kann der Gleichung von der lebendigen Kraft eine Gestalt geben, in welcher sie gestattet, einen bemerkenswerthen Satz aus ihr abzulesen.

Setzt man:

$$C - f\ (x\ y\ z,\ x'\ y'\ z'\ \ldots) = F,$$

wobei C eine unbestimmte Constante sein mag, so wird die Gleichung der lebendigen Kräfte alsdann:

$$F_0 - F = \Sigma\ \frac{m\ v^2}{2} - \Sigma\ \frac{m\ v_0^2}{2}$$

oder

$$F + \Sigma\ \frac{m\ v^2}{2} = F_0 + \Sigma\ \frac{m\ v_0^2}{2} = const.$$

Es giebt also in jedem Systeme materieller Punkte, welche nur der Wirkung von Centralkräften unterworfen sind, eine Function der Coordinaten, welche die Eigenschaft besitzt, dass ihre Addition zur Summe der lebendigen Kräfte eine constante Grösse ergiebt.

14. Eigenschaften der Function F.

Die Function F ist durch ihre Definitionsgleichung bis auf eine Constante bestimmt, sie hängt nur von der gegenseitigen Lage der Punkte des Systems ab; da ausserdem ihre Minima den Maxima der Kräftefunction entsprechen, so ist sie in allen Gleichgewichtslagen des Systemes ein Minimum.

---

[1]) Man sehe die elegante Auseinandersetzung, welche Lejeune-Dirichlet von diesem Theorem gegeben hat. Mécanique analytique de Lagrange, 2. Aufl. Bertrand, Note 1.

Bestimmen wir nur den Werth der willkürlichen Constante C derart, dass die Function F für das absolute Minimum Null ist, so wird die Function von nun an immer positiv sein und nimmt eine bemerkenswerthe und leicht anzugebende Bedeutung an.

Wenn das System von einem beliebigen Zustand zu einem anderen durch den Index 1 bezeichneten Zustande übergeht, so ist die geleistete Arbeit gleich:

$$f(x_1\, y_1\, z_1,\, x_1'\, y_1'\, z_1',\, x_1''\, y_1''\, z_1''\ldots) - f(x\, y\, z,\, x'\, y'\, z',\, x''\, y''\, z''\ldots) = F - F_1$$

und wenn wir voraussetzen, dass der durch den Index 1 charakterisirte Zustand der Zustand des stabilen Gleichgewichts sei, der dem absoluten Minimum entspricht, so wird F_1 Null sein und die geleistete Arbeit wird den Maximalwerth haben, den sie überhaupt haben kann, wenn man von irgend welchem beliebigen Zustande ausgeht; F stellt diesen Werth vor.

Man kann also sagen, dass F das Arbeitsmaximum ist, welches die Kräfte durch irgend welche Aenderung des Systems hervorbringen können, und dass dieser Maximalwerth erhalten wird, sobald das System von dem augenblicklich betrachteten Zustand in die stabile Gleichgewichtslage übergeht, die dem absoluten Maximum der Kräftefunction entspricht.

Der Satz von der lebendigen Kraft lässt sich alsdann in folgender Form geben:

Wenn in irgend einem Systeme von Körpern, welches der Wirkung von Centralkräften unterworfen ist, zu der Summe der lebendigen Kräfte das Maximum der Arbeit zugefügt wird, welches die Kräfte im gegenwärtigen Bestand des Systemes noch leisten können, so erhält man eine constante Grösse.

15. Die Energie eines Systemes.

Es ergiebt sich aus der Gleichung:

$$F + \Sigma \frac{m\, v^2}{2} = const.,$$

dass die beiden Grössen F und $\Sigma \frac{m\, v^2}{2}$ complementär sind und sich im entgegengesetzten Sinne ändern.

Sie stellen zwei Grössen dar, die sich in einander umsetzen können, es ist also zulässig, beide durch einen gemeinschaftlichen Ausdruck darzustellen. Wir entlehnen Rankine die Bezeichnung Energie [1]), deren Annahme sich durch die folgenden Betrachtungen rechtfertigen mag.

[1]) Das Wort Energie entspricht so ziemlich dem ἐνέργεια des Aristoteles, d. i. „Leistungsfähigkeit eines Subjectes in Beziehung auf ein bestimmtes Object". Wollte man es in der Bedeutung wiedergeben, die es jetzt in der Wissenschaft besitzt, so würde es am besten mit „Arbeitsfähigkeit" übersetzt werden.

16. Es möge ein System A durch die Gleichung

$$\frac{1}{2}\Sigma mv^2 + F = C$$

und ein anderes System B durch

$$\frac{1}{2}\Sigma mv^2 + \Phi = \Gamma$$

charakterisirt sein.

Setzen wir voraus, es seien diese beiden Systeme derart unter einander verbunden, dass jede Aenderung des einen nothwendig eine Aenderung des anderen nach sich zieht, und dass dieselben ausserdem derart verbunden seien, dass man für etwaige Aenderungen nicht nöthig hat, neue Kräfte einzuführen.

Als Beispiel für ein solches System können zwei von der Wirkung der Schwere befreite schwere Körper dienen, die durch einen unausdehnbaren und gewichtslosen Faden vereinigt sind, welcher ohne Reibung über eine Rolle geht. Die Spannungen der beiden Theile des Fadens, die auf der einen und der anderen Seite der Rolle liegen, sind gleich und entgegengesetzt gerichtet und können daher bei der Bestimmung der Arbeit der Kräfte immer unberücksichtigt bleiben. Es folgt hieraus, dass die Gleichung der lebendigen Kraft für das zusammengesetzte System, welches durch die Vereinigung von A und B entsteht, erhalten wird, wenn man die beiden vorstehenden Gleichungen Seite zu Seite zusammenfügt. Man erhält so:

$$\Sigma\frac{mv^2}{2} + F + \Sigma\frac{mv^2}{2} + \Phi = K.$$

Diese Gleichung zeigt, dass eine Aenderung in der charakteristischen Grösse des zweiten Systems nur dann stattfinden kann, wenn sich die charakteristische Grösse des ersten Glieds um eben so viel ändert, oder was auf dasselbe hinauskommt, dass keine Aenderung in dem Systeme B stattfinden kann, wenn sich nicht im System A die Grösse $\Sigma\frac{mv^2}{2} + F$ um eben so viel ändert.

$\Sigma\frac{mv^2}{2} + F$ drückt also die Fähigkeit aus, die das System A besitzt, den Zustand eines benachbarten Systemes zu ändern, mit dem man es verbunden voraussetzt; hiervon rührt der Name Energie her, den man dieser Grösse gegeben hat.

17. Actuelle Energie, potentielle Energie, totale Energie.

Diese Energie ist die Summe zweier Grössen, die man unter dem Namen actuelle[1]) Energie und potentielle[2]) Energie unterscheiden kann.

Die Summe der lebendigen Kräfte $\Sigma \frac{m v^2}{2}$ ist eine durch den augenblicklichen Zustand des Systemes bestimmte Grösse, denn sie ist bestimmt durch die Geschwindigkeit, welche die verschiedenen Punkte im betrachteten Momente besitzen, man kann sie also mit Recht mit dem Namen „actuelle Energie" belegen[3]).

Die Function F dagegen stellt die Arbeit dar, welche die Kräfte leisten könnten, wenn die Körper aus dem Zustande, in dem sie sich gegenwärtig befinden, in einen bestimmten anderen Zustand übergingen; sie ist vollkommen unbestimmt, wenn man nur den augenblicklichen Zustand kennt.

Sie stellt eine Grösse dar, die man mit einem der Redeweise der Philosophen entlehnten Ausdrucke, als im gegenwärtigen Zustand des Systemes der Möglichkeit nach existirend, ansehen kann, das ist die „potentielle Energie".

Die Summe der potentiellen und actuellen Energie bildet die totale Energie.

18. Satz von der Erhaltung der Energie.

Sind diese Benennungen angenommen, so kann man das Fundamentaltheorem von der Erhaltung der Energie, welches aus dem Satze von der lebendigen Kraft abgeleitet worden ist, auf folgende Weise aussprechen:

Die totale Energie eines (conservativen) Systemes ist in allen Zuständen, in welche dieses System allmählich durch die gegenseitige Wirkung seiner verschiedenen Punkte gebracht werden kann, eine unveränderliche Grösse.

---

[1]) Von actus, d. i. verursachte wirkliche Bewegung.

[2]) Von potentia, Vermögen.

[3]) Wenn, wie dies gewöhnlich der Fall ist, „actuelle Energie" gleichbedeutend mit „lebendiger Kraft" ist, gebrauchen die Engländer und neuerer Zeit auch viele deutsche Physiker und Mathematiker für dieselben den Ausdruck „kinetische Energie" (von τό κίνημα, das Bewegte, die Bewegung). Auch wir werden uns gelegentlich dieses Wortes bedienen. R.

19. Die totale Energie eines endlichen Systemes ist eine endliche Grösse.

Die totale Energie eines endlichen Systemes muss eine endliche Grösse sein, denn gäbe es ein endliches System A, welches eine unendliche Energie besässe, und man vereinigte dasselbe, wie wir es vorher gethan haben, mit einem anderen Systeme B, so wäre es möglich, durch einen Vorgang, welcher die Energie von A auf Null reducirt, in diesem zweiten Systeme B eine mechanische Wirkung von unendlicher Grösse hervorzubringen.

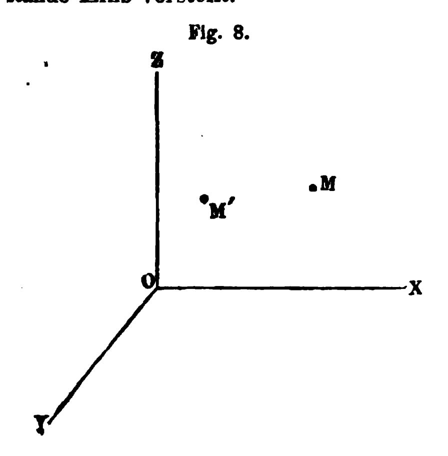
Es ist aber a priori ersichtlich, oder man kann wenigstens nach den täglichen Erfahrungen nicht daran zweifeln, dass die Transformation der Arbeitsvorräthe eines endlichen Systemes nicht die Entwickelung eines unendlichen mechanischen Effectes in einem zweiten Systeme zur Folge haben kann.

20. Scheinbare Schwierigkeiten.

Gewisse Resultate der Rechnung stehen mit dieser Bemerkung scheinbar in Widerspruch. Betrachten wir z. B. ein System, welches durch zwei materielle Punkte gebildet wird, die sich umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernung anziehen, so scheint die potentielle Energie dieses Systems unendlich zu sein.

Es mögen M und M' diese beiden Punkte sein, ihre Coordinaten stellen wir durch x, y, z, und x' y' z' dar, ihre Massen sollen mit m und m' bezeichnet werden. Die gegenseitige Anziehung der beiden Massen ist gleich $\varphi \frac{m m'}{r^2}$, wenn φ die Anziehung der Masseeinheiten im Abstande Eins vorstellt.

Fig. 8.



Die Componenten der Wirkung von M' auf M sind alsdann:

$$\varphi \frac{m m'}{r^2} \cdot \frac{x' - x}{r}$$

$$\varphi \frac{m m'}{r^2} \cdot \frac{y' - y}{r}$$

$$\varphi \frac{m m'}{r^2} \cdot \frac{z' - z}{r}$$

Die Kräfte sind unter den Verhältnissen, welche wir in der Figur 8 dargestellt haben, negativ, da sie streben, die Coordinaten des Punktes M zu verkleinern.

Die Summe der elementaren Arbeiten, die sie leisten, ist:

$$\varphi \cdot \frac{m m'}{r^3} [(x' - x)\, dx + (y' - y)\, dy + (z' - z)\, dz].$$

Die Summe der elementaren Arbeiten, welche die Componenten der Wirkungen von M auf M' hervorbringen, sind ebenso:

$$\varphi \cdot \frac{m m'}{r^3} [(x - x')\, dx' + (y - y')\, dy' + (z - z')\, dz'].$$

Die gesammte elementare Arbeit ist also:

$$\varphi \cdot \frac{m m'}{r^3} [(x - x')(dx - dx') + (y - y')(dy - dy') + (z - z)(dz - dz')].$$

Wenn die Punkte M und M' aus den betrachteten Stellungen, in welchen ihr Abstand r_0 ist, zu einer anderen Stellung übergehen, in der ihr Abstand r_1 beträgt, so wird die während dieser Aenderung durch die Kraft geleistete Arbeit:

$$\varphi \,.\, m m' \int_{r_0}^{r_1} \frac{1}{r^3} [(x' - x)(dx - dx') + (y' - y)(dy - dy') + (z' - z)(dz - dz')]$$

sein.

Das Maximum dieses Ausdruckes, welches erhalten wird, wenn man r variiren lässt, ist die potentielle Energie.

Es ist aber bekanntlich:

$$- dr = \frac{1}{r} [(x' - x)(dx - dx') + (y' - y)(dy - dy') + (z' - z)(dz - dz')],$$

folglich wird das vorstehende Integral:

$$\varphi \,.\, m m' \int_{r_0}^{r_1} - \frac{dr}{r^2} = \varphi \,.\, m m' \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0}\right).$$

Das betrachtete System besitzt eine Stellung, in welcher sein Gleichgewicht ein stabiles ist, es ist dies diejenige, in der die beiden Punkte zusammenfallen.

Das Arbeitsmaximum wird also erhalten, wenn man von der betrachteten Stellung zu dieser einzigen Stellung des Gleichgewichts übergeht. Um die potentielle Energie Null werden zu lassen, muss man also im vorstehenden Ausdruck $r = 0$ werden lassen. Dann wird aber der Werth des betrachteten Integrales unendlich.

21. Es ist jedoch ersichtlich, dass das System, welches wir uns vorgestellt haben, in Wirklichkeit gar nicht vorkommt. Nirgends in der Natur hat man materielle Punkte zu betrachten, die mit Masse versehen sind, ohne gleichzeitig Ausdehnung zu besitzen.

Es ist dies nur eine Abstraction, unter welcher man meist Körper zu betrachten pflegt, deren Dimensionen im Verhältnisse zu ihrem Abstande von anderen auf sie wirkenden Körpern sehr klein sind.

Wenn man für die materiellen Punkte zwei feste Kugeln substituirt vom Radius ϱ_1 und ϱ_2, so wird das Arbeitsmaximum der gegenseitigen Anziehung endlich, nämlich:

$$\varphi \cdot \frac{m m'}{\varrho_1 + \varrho_2} - \varphi \cdot \frac{m m'}{r_0}.$$

22. Die relative potentielle Energie.

Es ist meist unmöglich, die totale Energie eines Systemes zu bestimmen, da es nicht einen Körper giebt, dessen molekularer Zustand uns vollkommen bekannt ist.

Es kann also öfter nützlich sein, an Stelle der absoluten Energie die auf einen besondern Zustand bezügliche und zwar besonders die relative potentielle Energie zu bestimmen. Die potentielle Energie, bezogen auf einen beliebigen aber bestimmten Zustand des Systems, ist die Arbeit, welche die Kräfte leisten, wenn das System aus seinem gegenwärtigen Zustande in diesen bestimmten Zustand übergeht. Die relative potentielle Energie ist also die Differenz der diesen beiden Zuständen entsprechenden absoluten potentiellen Energien. Wenn man diesen zweiten Zustand, in Bezug auf welchen man die relative potentielle Energie bestimmen will, geeignet wählt, findet man häufig für Ermittelung dieser Grösse keine Schwierigkeiten.

Ihrer Definition nach kann dieselbe bald positiv, bald negativ sein, während die absolute potentielle Energie stets positiv ist.

23. Zerlegung der actuellen Energie eines Systemes in zwei Ausdrücke.

Man sagt oft, dass die actuelle Energie die Summe der lebendigen Kräfte der wahrnehmbaren Bewegung und derjenigen unwahrnehmbaren Bewegungen des Systemes sei, welchen wir die Wärme, Licht, Elektricität, Magnetismus, Affinität zuschreiben. Die Zerlegung der lebendigen Kräfte eines Systemes in zwei Theile, die sich auf zwei besondere Bewegungen beziehen, ist durchaus nicht allgemein zulässig, und man hat sie in allen Fällen, in denen man sich dieselbe gestatten will, besonders zu rechtfertigen. Wir wollen diese Berechtigung jetzt für zwei sehr allgemeine Fälle nachweisen, für zwei Fälle, welche alle diejenigen umfassen, von denen wir künftig Anwendung machen werden.

24. Untersuchung des Falles, dass eine sehr rasch schwingende Bewegung und eine verhältnissmässig langsame Bewegung gleichzeitig stattfinden.

Wir wollen ein System von materiellen Punkten betrachten, welche eine gemeinsame fortschreitende oder rotirende Bewegung besitzen, zu der in einem gegebenen Augenblicke eine schwingende Bewegung hinzutritt, die im Verhältniss zur ersten sehr rasch ist.

Die Coordinaten $x\,y\,z$ eines Punktes des Systemes gehen über in $x + \xi$, $y + \eta$, $z + \zeta$; alsdann sind x, y, z, ξ, η, ζ solche Functionen der Zeit, dass man für einen kurzen Zeitraum, für welchen man die Variationen von x, y, z vernachlässigen kann,

$$\int \xi \, dt = 0, \quad \int \eta \, dt = 0, \quad \int \zeta \, dt = 0$$

setzen kann.

Man kann sich die Richtigkeit dieser letzten Behauptung dadurch anschaulich machen, dass man sich die kleinen Grössen dt als gleiche Abschnitte auf der Abscissenaxe eines ebenen Axenkreuzes aufträgt und die entsprechenden ξ oder η oder ζ als zugehörige Ordinaten; dann entsteht bei einer schwingenden Bewegung ein Gebilde, ungefähr wie Figur 9.

Das Integral

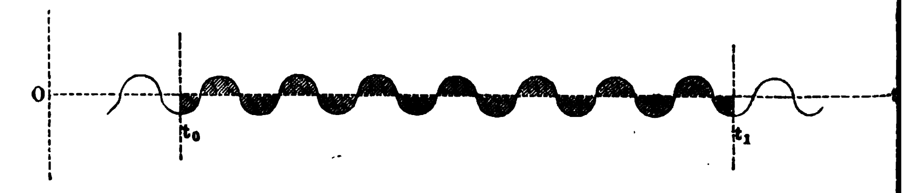
$$\int_{t_0}^{t_1} \xi \, dt$$

wird dann repräsentirt durch die Fläche zwischen t_0 und t_1.

Es ist ersichtlich, dass, wenn der Raum von t_0 bis t_1 eine genügende Anzahl solcher Wellen umfasst, die Summe der oberhalb der Abscissenaxe liegenden, also positiven Flächen ohne merklichen Fehler gleich der Summe der unterhalb der Abscissenaxe liegenden, also negativen Flächen gesetzt werden kann. Die algebraische Summe beider wird demnach gleich Null gesetzt werden können. Es ist also wirklich:

$$\int_{t_0}^{t_1} \xi \, dt = 0.$$

Fig. 9.



Eine schwingende Scheibe, die gleichzeitig irgend eine fortschreitende oder drehende Bewegung besitzt, liefert ein einfaches Beispiel für ein ähnliches System.

In einem gegebenen Augenblicke besitzt ein Punkt dieses Systemes eine Geschwindigkeit, deren Componenten parallel den drei Axen

$$\frac{dx}{dt} + \frac{d\xi}{dt},\ \frac{dy}{dt} + \frac{d\eta}{dt},\ \frac{dz}{dt} + \frac{d\zeta}{dt}$$

sind.

Die Energie des Systemes ist demnach gleich

$$\frac{1}{2}\Sigma m\left[\left(\frac{dx}{dt} + \frac{d\xi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} + \frac{d\eta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} + \frac{d\zeta}{dt}\right)^2\right]$$

oder

$$\frac{1}{2}\Sigma m\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2 + 2\cdot\left(\frac{dx}{dt}\cdot\frac{d\xi}{dt} + \frac{dy}{dt}\cdot\frac{d\eta}{dt} + \frac{dz}{dt}\cdot\frac{d\zeta}{dt}\right)\right].$$

Nennt man v die Geschwindigkeit, welche der Punkt in Folge der fortschreitenden oder rotirenden, u die Geschwindigkeit, die der betrachtete Punkt in Folge der schwingenden Bewegungen besitzt, so geht dieser Ausdruck über in:

$$\frac{1}{2}\Sigma m\left[v^2 + u^2 + 2\left(\frac{dx}{dt}\cdot\frac{d\xi}{dt} + \frac{dy}{dt}\cdot\frac{d\eta}{dt} + \frac{dz}{dt}\cdot\frac{d\zeta}{dt}\right)\right].$$

Derselbe zeigt, dass im Allgemeinen die gesammte actuelle Energie nicht gleich der Summe der Energien ist, die den beiden einzelnen Bewegungen entsprechen, welche die wirklich stattfindenden Bewegungen des Systemes zusammensetzen.

25. Betrachten wir aber im vorliegenden Falle den Mittelwerth der lebendigen Kraft während eines Zeitraumes, der so kurz ist, dass sich während desselben x, y und z nicht merklich ändern, so ist nach den vorigen Auseinandersetzungen:

$$\int \xi\, dt = 0,\ \int \eta\, dt = 0,\ \int \zeta\, dt = 0.$$

Nennen wir diesen Zeitraum θ, so hat der gesuchte Mittelwerth zum Ausdrucke:

$$\frac{1}{2}\Sigma m\frac{1}{\theta}\int_t^{t+\theta}\left[v^2 + u^2 + 2\left(\frac{dx}{dt}\cdot\frac{d\xi}{dt} + \frac{dy}{dt}\cdot\frac{d\eta}{dt} + \frac{dz}{dt}\cdot\frac{d\xi}{dt}\right)\right]dt.$$

Aus den drei vorhergehenden Gleichungen ergiebt sich aber:

$$\int_t^{t+\theta}\frac{d\xi}{dt}\cdot dt = 0\quad \int_t^{t+\theta}\frac{d\eta}{dt}\cdot dt = \theta\quad \int_t^{t+\theta}\frac{d\zeta}{dt}\cdot dt = 0,$$

$\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ können innerhalb dieses Zeitraumes als constant angesehen werden. Der gesuchte Ausdruck erhält dann die Form:

$$\frac{1}{2}\Sigma m \frac{1}{\theta}\int_t^{t+\theta}(v^2 + u^2)\,dt = \frac{1}{2}\,m\left(v^2 + \frac{1}{\theta}\int_t^{t+\theta} u^2\,.\,dt\right).$$

Unter den in unseren Voraussetzungen gestellten Bedingungen ist es folglich zulässig, die wirklich vorhandene Gesammtenergie als die Summe der den beiden Arten der Bewegung entsprechenden Energien anzusehen [1]).

26. Untersuchung des Falles, in welchem sich eine unregelmässige Bewegung mit einer anderen Bewegung zusammensetzt, die sich von einem Punkte zum anderen stetig ändert.

Setzen wir zweitens ein System ausserordentlich benachbarter materieller Punkte voraus und nehmen wir an, dass diese Punkte eine unregelmässige Bewegung besitzen, zu welcher noch eine andere Bewegung hinzutritt, die sich von einem Punkte des Systems zum anderen stetig ändert.

Wir wollen mit x, y, z Functionen der Zeit bezeichnen, durch welche die Lage eines Punktes lediglich in Bezug auf diese letzte Bewegung bestimmt ist. Die wirklichen Coordinaten mögen $x + \xi$, $y + \eta$, $z + \zeta$ sein. Alsdann sind ξ, η, ζ Grössen, über deren Abhängigkeit von der Zeit man durchaus keine Voraussetzung machen kann, dagegen werden sich dieselben in Raume, wenn man von einem Punkte zum anderen übergeht, ganz willkürlich ändern, so dass man in einem Raume, der so genügend klein ist, dass sich x, y, z nicht merklich ändern, annehmen kann, dass

$$\Sigma\xi = 0,\ \Sigma\eta = 0,\ \Sigma\zeta = 0$$

sind, oder was dasselbe ausdrückt:

$$\Sigma m\xi = 0,\ \Sigma m\eta = 0,\ \Sigma m\zeta = 0.$$

Man wird sich ein ziemlich rohes Bild von einem ähnlichen Systeme machen können, wenn man sich eine Menge elastischer Bälle vorstellt, die sich unregelmässig im Inneren eines Gefässes bewegen, das selbst irgend welche eigene Bewegung besitzt.

Die gesammte actuelle Energie des Systems ist, wenn man dieselben Bezeichnungen, wie vorher einführt:

---

[1]) Man sehe die allgemeine Behandlung dieses Problemes durch Saint-Venant, Comptes rendus Bd. 55, S. 1425 bis 1432, 1872 und in demselben Bande dieser Zeitschrift S. 1463 den Bericht desselben Verfassers über eine hierher gehörige Abhandlung von Lucas (auszugsweise mitgetheilt in Comptes rendus Bd. 54, S. 1176). Ferner beachte man die Notiz von Saint-Venant in Comptes rendus Bd. 55, S. 1567.

$$\frac{1}{2}\Sigma m\left[v^2 + u^2 + 2\left(\frac{dx}{dt}\cdot\frac{d\xi}{dt} + \frac{dy}{dt}\cdot\frac{d\eta}{dt} + \frac{dz}{dt}\cdot\frac{d\zeta}{dt}\right)\right].$$

Um die durch das Zeichen Σ angedeutete Summation auszuführen, betrachten wir zuerst alle materiellen Punkte, die in einem so genügend kleinen Raum enthalten sind, dass x, y, z sich nicht merklich ändern, dann ist nach der Voraussetzung:

$$\Sigma m\xi = 0,\ \Sigma m\eta = 0,\ \Sigma m\zeta = 0$$

und somit auch:

$$\Sigma m\frac{d\xi}{dt} = 0,\ \Sigma m\frac{d\eta}{dt} = 0,\ \Sigma m\frac{d\zeta}{dt} = 0.$$

Die Energie dieses Bruchtheiles des Systemes reducirt sich also auf

$$\Sigma m\,(v^2 + u^2).$$

Die gesammte actuelle Energie des Systems ist eine Summe ähnlicher Ausdrücke, man kann dieselbe also ebenfalls in der Form

$$\Sigma m\,(v^2 + u^2)$$

schreiben und man sieht, dass sie die Summe der den beiden Arten der Bewegung entsprechenden actuellen Energien ist.

27. Die Theorie der Gase bietet uns ein bemerkenswerthes Beispiel für diesen letzten Fall. Ein Gas kann in der That als ein System von Molekülen angesehen werden, welche Bewegungen besitzen, deren Richtungen sich unregelmässig ändern, wenn man von einem Moleküle zum anderen übergeht. Die gesammte actuelle Energie eines bewegten Gases ist also gleich der Energie der sichtbaren Bewegung vermehrt um die Energie der unsichtbaren Bewegung.

28. Man kann übrigens immer vollkommen streng die gesammte actuelle Energie eines Systemes in zwei Theile zerlegen, in die actuelle Energie der Gesammtmasse, die man sich im Schwerpunkt concentrirt denkt, und in die actuelle Energie, die sich auf die Bewegung der Punkte des Körpers um den Schwerpunkt herum bezieht. In der That bezeichnet man mit X, Y, Z die Coordinaten des Schwerpunktes, bezogen auf ein System fester Axen, mit x, y, z, die Coordinaten eines Punktes, bezogen auf ein System zu den ersten paralleler Axen, die aber durch den Schwerpunkt hindurch gehen, so sind die Coordinaten der wirklichen Stellung dieses Punktes:

$$X + x,\ Y + y,\ Z + z.$$

Man weiss nun, dass man in diesem Falle hat:

$$\Sigma mx = 0,\ \Sigma my = 0,\ \Sigma mz = 0$$

und eine der vorhergehenden ganz ähnliche Rechnung zeigt alsdann, dass, wenn man das Product des Quadrates der Geschwindigkeit des Schwerpunktes mit der Hälfte der Gesammtmasse des Systemes bildet, und wenn man dazu die Hälfte der Summe der Producte des Quadrates der Geschwindigkeit mit der zugehörigen Masse jedes Punktes fügt, man die actuelle Energie des Systemes erhalten wird.

C. Die Grundsätze der Wärmelehre.

29. Empfindung von Wärme und Kälte.

Die Ausdrücke „Wärme" und „Kälte" beziehen sich auf gewisse Classen von Sinneserregungen, besonders auf Reizungen der Nerven des Tastsinnes und des Muskelsinnes.

Diese Erregungen sind vom besonderen Zustande unseres Organismus abhängig und ihr wesentlich relativer Charakter zeigt an, dass sie auf einer einfachen Aenderung einer besonderen Bedingung unseres mehr oder weniger empfänglichen Nervensystemes beruhen.

Körper, welche vorzugsweise geeignet erscheinen, in uns die Empfindung der Kälte und Wärme hervorzubringen, sind fähig, in benachbarten Körpern eigenthümliche Erscheinungen zu veranlassen, die sich meist durch Aenderungen des Volumens oder Aggregatzustandes kundgeben.

Eine strenge Definition der Wärmeerscheinungen kann nur aus einer theoretischen Anschauung über die Ursachen derselben hervorgehen. Will man aber nicht von einer solchen theoretischen Auffassung ausgehen, so kann man die Wärmeerscheinungen nur definiren, indem man sie experimentell unter einander vergleicht.

Diesen letzten Weg wollen wir in den folgenden Betrachtungen einschlagen.

30. Gleiche Temperatur und ungleiche Temperatur.

Wir wollen neben einander zwei Körper betrachten, zwischen denen keine chemische Wirkung stattfindet und auf welche keine äussere Kraft wirkt, als höchstens ein allgemeiner zur Oberfläche derselben senkrechter Druck.

Es kann nun der Fall eintreten, dass diese beiden Körper ihr Volumen und ihre ursprüngliche Gestalt beibehalten; die Eigenschaft jedes derselben, auf unseren Organismus zu wirken, wird alsdann durchaus nicht durch die Gegenwart des anderen geändert; dann sagt man, dass die beiden Körper sich auf derselben Temperatur befinden, oder dass zwischen denselben Gleichgewicht der Temperaturen hergestellt sei. Im Allgemeinen jedoch werden die neben einander befindlichen Körper Aenderungen des Volumens oder des Aggregatszustandes erleiden; diese Aenderungen werden sich auch durch eine verschiedene Einwirkung auf unseren Organismus bemerklich machen und man wird dann sagen, dass die beiden Körper sich anfänglich auf verschiedenen Temperaturen befanden. Diese

Aenderungen streben jedoch einer Grenze zu, sobald diese Grenze erreicht ist, sagt man: die beiden Körper befinden sich auf derselben Temperatur, oder: das Temperaturgleichgewicht ist hergestellt.

31. Gesetze des Gleichgewichtes der Temperatur.

Für den Fall, dass das Gleichgewicht der Temperatur in einem System von Körpern erreicht ist, ergiebt die Erfahrung gewisse Gesetze.

1. Es giebt nur einen Gleichgewichtszustand. — Wenn man die Anordnung der Körper, die das System bilden, ändert, jedoch so, dass keine chemischen Wirkungen eintreten und keine äussere Arbeit hervorgebracht wird, so wird der Wärmezustand des Systems dadurch nicht geändert.

Es wird einleuchtend sein, dass die Beschränkungen, die in dem ausgesprochenen Satze liegen, nothwendig sind.

Hat man z. B. Zink und Schwefelsäure durch eine Glasplatte getrennt und bildet das Ganze ein System, welches sich im Temperaturgleichgewicht befindet und man entfernt die Glasplatte, so wird das Gleichgewicht gestört werden. Ebenso, wenn man einen schweren Körper und einen Cylinder hat, welcher ein Gas enthält, welches durch einen Kolben abgesperrt wird; brächte man das Gewicht auf den Kolben, so würde das Gleichgewicht der Temperatur ebenfalls gestört werden.

2. Wenn zwei verschiedene Körper A und B jeder für sich mit einem dritten in Verbindung gesetzt werden und sich mit diesem im Temperaturgleichgewicht befinden, so besitzen diese beiden ebenfalls gleiche Temperatur, d. h. sie werden, wenn man sie zusammenbringt, sich gegenseitig nicht verändern können.

3. Wenn drei Körper A, B, C sich auf verschiedenen Temperaturen befinden, so ist es stets möglich, dieselben in einer solchen Reihenfolge $A\ B\ C$ anzuordnen, dass, wenn durch passende Mittel der Zustand des Körpers A so geändert wird, dass man ihn in einen Gleichgewichtszustand mit C überführt, sich in der Reihe von Zwischenzuständen, welche A durchläuft, einer findet, in dem A mit B im Gleichgewicht war.

Man ist übereingekommen zu sagen, dass alsdann die Temperatur von B zwischen der von A und der von C liegt.

32. Die Temperaturscalen.

Dieses letzte Gesetz muss, wenn es für drei Körper wahr ist, auch für beliebig viele richtig sein. Man kann sich also vorstellen, dass alle Körper in einer solchen Reihe geordnet wären, dass wenn man einen derselben H nennt, und man versetzt ihn mit einem anderen P in Temperaturgleichgewicht, dieser Körper H eine Reihe von Zuständen durch-

läuft, in denen er sich mit allen zwischenliegenden Körpern im Gleichgewichte befindet.

Diese Reihe bildet die Temperaturscala. Nun bietet aber die natürliche Zahlenreihe dieselbe Grundeigenschaft dar, eine Zahl *a*, die durch eine allmähliche Vermehrung gleich einer Zahl *b* wird, ist allmählich gleich allen zwischenliegenden Zahlen geworden, man kann also alle Stufen der Temperaturscala mittelst Zahlen ausdrücken, die durch ein willkürliches Uebereinkommen bestimmt werden. Die Temperatur wird alsdann eine Zahl sein, durch welche der Gleichgewichtszustand des Systemes charakterisirt wird. Hat diese Zahl für zwei Systeme denselben Werth, so werden diese beiden Systeme unter sich im Temperaturgleichgewichte sein, d. h. sie werden, wenn man sie zusammen bringt, unfähig sein, sich gegenseitig zu verändern.

33. Es ist ersichtlich, dass es unendlich viele Zahlensysteme giebt, die fähig sind, alle Stufen der Temperaturscala auszudrücken, denn wenn es eine giebt, so kann man an Stelle der Zahlen, die sie bilden, irgend welche stetige eindeutige Function derselben setzen, wenn nur jedem Werthe der Variabelen ein und auch nur ein Werth der Function entspricht.

Wenn man für die Veränderliche der Function die Zahl substituirt, welche anfänglich die Temperatur ausdrückte, so kann der Werth der Function alsdann ebenso dienen, jeden Grad der Scala darzustellen.

34. Die Temperaturscala, welche jetzt allgemein angenommen ist, wird durch eine Anzahl Uebereinkommen bestimmt, die wir aus einander setzen wollen.

Die erste Bestimmung, die zu treffen ist, bezieht sich auf die Definition der wachsenden Temperaturen.

Man ist übereingekommen, das Anwachsen der Temperaturen in dem Sinne zu nehmen, in dem man gewöhnlich sagt, dass ein Körper wärmer als ein anderer ist. Um etwas schärfer zu bestimmen, hat man zwei verschiedene Zustände desselben Körpers betrachtet, das bei Atmosphärendruck schmelzende Eis und das bei einem Drucke von 760 Millimeter kochende Wasser, und man hat die Temperatur, bei der die zweite Erscheinung stattfindet, als höher angesehen, als die ist, welche zum ersten nöthig ist.

Dieses Uebereinkommen ist unabhängig von den Zweideutigkeiten, die aus dem Vorhandensein eines Maximums der Dichte hervorgehen können.

Die zweite Annahme bezieht sich auf die Feststellung eines Nullpunktes und auf das Hinzufügen eines Zeichens zu den Zahlen, welche die Temperaturen darstellen.

Der Grund dieses Uebereinkommens findet sich in der Bemerkung, die wir später als nicht vollkommen streng erkennen werden, dass nämlich die Temperaturscala, wenn man sie als von einem beliebigen Punkte ausgehend betrachtet, nach beiden Seiten hin unendlich erscheint.

Drittens hat man, um die Grade der Scala zu bestimmen, einen wärmemessenden Körper gewählt, ein Thermometer, dessen Zustand sich leicht messend bestimmen lässt.

Die Temperatur jedes Systemes ist die Zahl, welche dem Zustande des Thermometers entspricht, welches in das System eingeführt wird und sich mit ihm im Gleichgewichte befindet. Da das Thermometer diesen Gleichgewichtszustand nicht erreichen kann, ohne dass dadurch eine Aenderung in dem Zustand des Systemes eintritt, so hat man es meist derart einzurichten, dass diese Modification unmerklich sei. In der Sprache der Mathematik drückt man dies dadurch aus, dass man sagt, man verwende ein Thermometer von unendlich kleinen Dimensionen, oder man bringe schon vorher das Thermometer auf eine Temperatur, welche der zu messenden unendlich nahe liegt.

35. Um die Temperaturscala mit Hülfe des Thermometers zu bestimmen, hat man zwei verschiedene Wege eingeschlagen.

Man hat die allmähliche Steigerung der Temperatur auf das Anwachsen des Volumens bezogen.

Die einen nehmen an, dass die Temperatur in einer arithmetischen Progression wachse, wenn das Volumen ebenfalls in einer arithmetischen Progression zunimmt, andere dagegen, wenn das Volumen in einer geometrischen Progression wächst.

Bezeichnet also v_0 das Volumen bei der Temperatur $= 0$, v das Volumen bei der Temperatur 1, V das Volumen, welches der Temperatur T entspricht, so ist im ersten Fall T durch das Verhältniss bestimmt

$$T = \frac{V - v_0}{v - v_0}.$$

Die Temperatur wächst alsdann um gleiche Grössen für gleiche Zunahmen des Volumens.

Man hat aber auch als Definition für T die andere Gleichung:

$$\frac{V}{v_0} = \left(\frac{v}{v_0}\right)^T$$

gewählt, alsdann gehören zu gleichen Zunahmen der Temperatur Zunahmen des Volumens, die zwar nicht mehr unter sich gleich sind, die aber in einem constanten Verhältnisse mit dem Volumen stehen, welches das Wachsthum erlitten hat. Bezeichnet man mit $1 + u$ das Verhältniss des Volumen bei der Temperatur $= 1$, zum Volumen bei der Tempera-

tur = 0, so lässt sich die letzte Gleichung auch auf folgende Weise schreiben:

$$\frac{V}{v_0} = (1 + u)^T.$$

Diese zweite Art, eine Temperaturscala herzustellen, ist von Dalton vorgeschlagen worden. Die zuerst besprochene ist die allgemeinst angenommene; sie wurde von Galilei in die Wissenschaft eingeführt, dem man oft auch die Erfindung des Thermometers zugeschrieben hat [1]).

36. Die von Dalton vorgeschlagene Scala ist wirklich nach beiden Richtungen hin unendlich, das Verhältniss $\frac{V}{v_0}$ ist immer, welchen Werth T auch haben mag, positiv.

Dagegen nimmt bei der gewöhnlichen Definition, wenn T negativ ist und seinem absoluten Werthe nach wächst, das Volumen immer noch bis zum Verschwinden ab und wird schliesslich negativ werden. Die gewöhnliche Temperaturscala ist also nach einer Richtung hin begrenzt, dagegen nach der anderen Richtung hin unbegrenzt. Diese einseitige Begrenzung in dem Sinne der abnehmenden Temperaturen könnte zunächst als eine wesentliche Unzuträglichkeit scheinen, sie ist aber vielmehr, wie wir in der Folge erkennen werden, ein Vorzug.

37. Die Temperaturen von 0 und 1 sind durch diejenigen zwei Körper bestimmt, welche unter leicht wieder herzustellende Bedingungen versetzt, immer dieselbe Temperatur ergeben; es ist dies bekanntlich einestheils das schmelzende Eis und anderentheils der Dampf des bei einem Drucke von 760 Millimeter kochenden Wassers. Der Bequemlichkeit des Einreihens der zwischenliegenden Temperaturen halber hat man den zwischen diesen beiden Punkten der Scala liegenden Zwischenraum in eine verschiedene Zahl von Graden getheilt; beim hunderttheiligen Thermometer beträgt diese Anzahl, wie der Name besagt, 100°.

38. Der Mangel der Vergleichbarkeit des Quecksilberthermometers jenseits 100° und seine Unfähigkeit, Temperaturen anzugeben, die höher als der Kochpunkt und niedriger als der Gefrierpunkt des Quecksilbers liegen, haben die Physiker dazu geführt, eine Thermometerscala anzunehmen, welche von der, die wir eben beschrieben haben, etwas abweicht.

---

[1]) Die Erfindung des Thermometers ist nach Burkhardt's Untersuchungen in der That Galilei zuzuschreiben und nicht, wie andere angegeben haben, dem Holländer Cornelius Drebbel oder Sanctorius Sanctorius von Capo d'Istria oder dem Florentiner Rinaldini. Näheres hierüber findet man in den für die Geschichte der Wissenschaft höchst werthvollen Schriften Burkhardt's: Die Erfindung des Thermometers und seine Gestaltung im XVII. Jahrhundert; Basel 1867 und in: Die wichtigsten Thermometer des XVIII. Jahrhunderts, Bericht der Baseler Gewerbeschule 1870 bis 1871.

Als wärmemessender Körper wird ein constantes Luftvolumen verwendet, welches durch die Temperaturänderungen Druckänderungen erleidet, die ihrerseits durch einen geeigneten Apparat gemessen werden. Man nennt eine solche Vorrichtung ein Luftthermometer. Man sagt, es habe eine Temperaturerhöhung von einem Grade stattgefunden, wenn dieselbe eine Vermehrung des Druckes um $^1/_{100}$ von derjenigen Druckänderung hervorbringt, die man beobachtet, wenn sich die Luft vom Nullpunkte bis auf 100° der hunderttheiligen Scala erhöht. Wir werden uns bei den folgenden Auseinandersetzungen immer der so definirten Scala bedienen, und wir werden uns dabei erinnern, dass zwischen 0 und 100° das Quecksilberthermometer und das Luftthermometer fast vollkommen übereinstimmen.

39. Ueber die Untersuchung der Erscheinungen der Ausdehnung und der Zustandsänderungen.

Wenn man die Gesammtheit der Untersuchungen überschaut, die sich auf die Ausdehnung und die Zustandsänderungen der Körper beziehen, so erkennt man ohne Mühe, dass alle darauf hinauslaufen, zu bestimmen, unter welchen Bedingungen die verschiedenen Körper sich mit einem Thermometer in Temperaturgleichgewicht setzen. So lange als solche Untersuchungen nicht von calorimetrischen Messungen begleitet sind, braucht man keine anderen Kennzeichen an den Körpern aufzusuchen.

Die Kenntnisse, die wir auf solche Weise erlangt haben, sind zur Zeit noch ausserordentlich unvollständig und es ist vielleicht nicht unnütz, auf alle einzelnen Untersuchungen aufmerksam zu machen, die man anstellen müsste, um diesen Gegenstand zu erschöpfen.

40. Die allgemeine Aufgabe von Untersuchungen über die thermischen Eigenschaften der Körper.

Wenn wir irgend einen Körper betrachten, ist er im Allgemeinen der Wirkung äusserer Kräfte unterworfen, die Temperatur seiner verschiedenen Punkte ist stetig verschieden und ebenso ändert sich die Dichte stetig von einem Punkte zum anderen.

In einem gegebenen Momente ist also sein Zustand vollständig bekannt, sobald als man die drei Systeme folgender Grössen kennt:

1. Die äusseren Kräfte, die auf den Körper wirken.
2. Die Temperaturen seiner verschiedenen Punkte.
3. Die Dichte in diesen Punkten.

Die Erfahrung aber ergiebt eine Beziehung zwischen diesen drei Systemen von Elementen, derart, dass, wenn zwei derselben gegeben sind, das dritte dadurch von selbst bestimmt ist. Das allgemeine Problem, welches zu lösen ist, besteht mithin darin, diese Beziehung aufzufinden.

41. Specielle Fälle, die man besonders in der Wärmelehre betrachtet.

Für gewöhnlich betrachtet man einzig als zur Wärmelehre gehörig die Fälle, in denen sich die äusseren Kräfte auf einen gleichförmigen senkrechten Druck beschränken und die Temperatur und die Dichte in allen Theilen des Körpers dieselbe ist.

Die zusammengesetzteren Fälle werden als zur Theorie der Elasticität gehörig angesehen; das Studium dieses Zweiges der Wissenschaft ist jedoch noch weniger fortgeschritten, als das der Wärmeerscheinungen im engeren Sinne.

Aber selbst das derart beschränkte Problem überschreitet das Maass unserer gegenwärtigen Kenntnisse noch immer um Vieles. Nennen wir p den positiven oder negativen Druck, den die Einheit der Oberfläche erleidet, v das Volumen der Gewichtseinheit, t die Temperatur, so handelt es sich darum, die Form der Gleichung

$$f(p, v, t) = 0$$

zu bestimmen.

In dieser Gleichung können irgend welche zwei der drei Grössen t, v, p als unabhängige Variabele und die dritte als eine Function dieser beiden betrachtet werden.

42. Man hat meist nur untersucht, welche Wirkungen die Aenderung einer einzigen Variabeln für verschiedene constante Werthe der einen von den beiden anderen auf die dritte hervorbringt.

So kennt man z. B. für verschiedene constante Werthe von t die Beziehung zwischen p und v und für einen Werth von p, der gleich dem Druck der Atmosphäre ist, den Zusammenhang zwischen v und t.

Die Untersuchungen, die über die Zusammendrückbarkeit und Ausdehnung angestellt worden sind, geben uns theilweise diese Beziehungen; aber die geringe Ausdehnung der Grenzen, zwischen denen man gearbeitet hat, und die beschränkte Zahl von Versuchen lässt noch viele Lücken, welche künftig ausgefüllt werden müssen.

Die Begriffe, die man über die festen krystallisirten Körper besitzt, sind noch unvollkommen, kaum, dass man für einige derselben die Richtung der Ausdehnungsaxen und die Aenderung der Länge nach diesen Axen kennt. Viel genauere Kenntnisse hat man über die Gase; man kennt im Allgemeinen die Beziehung zwischen p und v für verschiedene Werthe von t, man kennt auch die Beziehung zwischen t und p für einen oder mehrere Werthe von v, endlich kennt man die Beziehung zwischen v und t für Werthe von p, die dem atmosphärischen Drucke benachbart sind.

Alle diese Beziehungen sind nicht unabhängig von einander.

Wir können für jeden Körper die Grössen p, v, t als die auf drei rechtwinklige Axen bezogenen Coordinaten einer Oberfläche ansehen, durch welche die Gesammtheit der Wärmeerscheinungen dieses Körpers dargestellt wird. Wenn man die Beziehung bestimmt, die zwischen p und v für einen gegebenen Werth von t besteht, so kommt dies darauf hinaus, dass man alsdann einen Schnitt der Oberfläche durch eine Ebene bestimmt, die senkrecht zur Axe der t Werthe ist. Kennt man alle Schnitte, die in der Oberfläche durch alle mögliche Ebenen senkrecht zur t Axe bestimmt werden, so würde man damit diese Oberfläche selbst kennen und alle Schnitte der Oberfläche, welche durch senkrechte Ebenen zu den übrigen Axen erhalten werden, würden alsdann hierdurch ebenfalls von selbst bestimmt sein. Da aber, wie wir gesagt haben, diese drei Reihen von Versuchen noch sehr unvollkommen sind, so ist keine derselben unnütz, und man muss alle gleichmässig zusammen wirken lassen, um möglichst vollkommene Kenntnisse von der Oberfläche zu erhalten.

43. Vollkommene Gase.

Die Gase haben in dem Maasse, als sie sich verdünnen, um so mehr ein gemeinschaftliches Streben, einer Gesammtheit von einfachen Gesetzen zu gehorchen, die in der Formel:

$$p v - p_0 v_0 (1 + \alpha t) = 0$$

enthalten sind, wenn p und v den Druck und das augenblickliche Volumen, p_0 und v_0 den Druck und das Volumen bei Null Grad, t die Temperatur und α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase darstellen.

Man kann also annehmen, dass die Gase in demselben Maasse, in dem sie verdünnt werden, sich um so mehr einem idealen Zustand nähern, für welchen die Function, die wir mit $f(p, v, t)$ bezeichnet haben, gleich der linken Seite der vorstehenden Gleichung sein würde.

In diesem idealen Zustande werden die Gase vollkommene Gase genannt. Das Studium dieser ist wichtig, da es auf einfache Gesetze führt, die sich auch auf wirkliche Gase anwenden lassen, wenn man von kleinen Abweichungen von diesen Gesetzen absieht.

44. Erscheinungen, durch welche sich das Gleichgewicht der Temperatur herstellt.

Wenn mehrere Körper von verschiedenen Temperaturen zusammen gebracht werden, so wirken dieselben auf einander und gelangen zu einem Gleichgewichtszustande der Temperatur. Die Erscheinungen, welche alsdann vor sich gehen, kann man unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten betrachten.

Man kann einmal die Zwischenzustände untersuchen, welche allmählich jeder der Körper durchläuft, oder man kann auch die Beziehungen betrachten, die den End- und Anfangszustand mit einander verbinden. Diese beiden Gesichtspunkte entsprechen zwei sehr verschiedenen Arten der Untersuchung.

Wenn man die Zustandsänderungen eines Systemes betrachtet, in welchem die Anfangstemperaturen verschieden sind, und in welchem sich das Temperaturgleichgewicht unter Abwesenheit jeder äusseren störenden Ursache herstellt, so studirt man die Gesetze der Fortpflanzung der Wärme.

Beschränkt man sich jedoch darauf, die Beziehungen aufzusuchen, die zwischen dem Anfangs- und dem Endzustande bestehen, so führt man eine calorimetrische Messung aus.

Wir wollen uns künftighin ausschliesslich auf diesen zweiten Gesichtspunkt stellen.

45. Aequivalente Wärmeerscheinungen.

In einem Systeme von Körpern, welche sich anfänglich auf ungleicher Temperatur befanden und hierauf ins Wärmegleichgewicht kommen, wird die Temperatur einzelner Körper erniedrigt, während andere Körper sich erwärmen. Es kann sich sogar ereignen, dass einzelne Körper ein plötzliches Anwachsen des Volumens erleiden, wenn nämlich Aenderungen des Aggregatszustandes eintreten. Aber in allen Fällen kann man die Vorgänge, welche stattfinden, in zwei Gruppen eintheilen, in welchen die Erscheinungen im entgegengesetzten Sinne verlaufen. Die Erfahrung zeigt, dass, wenn zwischen den Körpern, die zusammengebracht worden sind, weder eine chemische, noch eine mechanische Wirkung stattfindet, die Endtemperatur von der Anordnung der Körper unabhängig ist. Hieraus folgt, dass die entgegengesetzten Vorgänge, die sich im Innern des Systemes vollziehen, immer dieselben sind, wenn nur der Anfangszustand, von dem es ausgeht, derselbe ist. Die Hervorbringung der einen Gruppe von Erscheinungen im Systeme ist also die nothwendige Bedingung der Hervorbringung der anderen; die beiden Gruppen von Erscheinungen können mithin als äquivalent betrachtet werden.

Man nennt also „äquivalente Wärmeerscheinungen“ die entgegengesetzten Wärmeerscheinungen, die sich in einem Systeme von Körpern vollziehen, das von einem Anfangszustande ausgeht, in dem kein Temperaturgleichgewicht besteht, und das einem Endzustande zustrebt, in dem dieses Gleichgewicht hergestellt ist.

46. Da es jedoch nicht möglich ist, alle Aequivalenzen aufzusuchen, welche zwischen allen möglichen Paaren solcher Erscheinungen stattfinden können, so muss man sich fragen, ob sich diese Untersuchung nicht auf die Vergleichung der verschiedenen Erscheinungen mit einer einzigen als Typus angenommenen Erscheinung zurückführen lässt; ähnlich wie wir bei der Frage nach dem Gleichgewichte der Temperaturen das Problem auf den Vergleich der verschiedenen Systeme mit einem typischen Körper zurückgeführt haben.

Man hat hier als typische Erscheinung bald die Schmelzung eines Kilogramms Eis bei Null Grad, bald die Erwärmung eines Kilogramms Wasser von Null auf einen Grad Celsius gewählt. Wir wollen die typische Erscheinung mit A bezeichnen. Jede entgegengesetzte Erscheinung, also jede Temperaturerniedrigung oder jede Aenderung des Aggregatzustandes, welche einer Temperaturerniedrigung entspricht, wird man direct mit ihr vergleichen können.

Man könnte es z. B., wie leicht einzusehen, so einrichten, dass das Phänomen M, welches beispielsweise der Uebergang eines Körpers von einer Temperatur t zu einer tieferen Temperatur t_1 sein mag, eine bestimmte Anzahl von Wiederholungen des typischen Phänomens A zur Folge hat. Das Phänomen A bezieht sich auf die Gewichtseinheit und man könne daher auch das Gewicht Eis oder Wasser zu bestimmen suchen, in dem dieselbe Erscheinung, wie sie in A stattfindet, durch den Vorgang M hervorgerufen würde. Sei m die Anzahl Gewichtseinheiten des typischen Körpers, in dem der Vorgang A sich vollzieht, und ist m entweder eine ganze Zahl oder ein Bruch, so ist das Phänomen M äquivalent dem $m$fachen des Phänomens A.

Diese Methode der Vergleichung ist ersichtlich nicht auf alle Wärmeerscheinungen anwendbar, da sie voraussetzt, dass der zu messende Vorgang in entgegengesetztem Sinne verläuft, als das Phänomen A, und weil sie ferner voraussetzt, dass dasselbe zwischen höher gelegenen Temperaturgrenzen stattfindet, als A.

Die folgenden Bemerkungen werden uns jedoch verständlich machen, warum wir dieses Maass in allen Fällen gebrauchen können.

47. Wenn zwei Erscheinungen M und N dasselbe Aequivalent haben, d. h. wenn sie in demselben Sinne verlaufen und durch denselben Werth von m charakterisirt sind, so zeigt die Erfahrung, dass in allen möglichen Fällen das Phänomen M äquivalent mit einer Erscheinung N' ist, welche die genaue Umkehrung des Vorganges N ist.

Wenn man diese Annahme in allen Fällen zugiebt, so folgt daraus, dass zwei einander genau entgegengesetzte Vorgänge unter sich äquivalent sind.

Es ist freilich nicht möglich, diese Folgerung experimentell zu bestätigen. Man kann sich keinen Versuch vorstellen, in welchem von zwei Körpern der eine von der Temperatur t ausgeht und auf $t - \theta$ gelangt, während hierdurch ein anderer, der von der Temperatur $t - \theta$ ausgeht, auf die Temperatur t gebracht wird. Man weiss ja, dass die beiden Körper, wenn sie zusammengebracht wurden, nothwendig auf den Mittelwerth der Anfangstemperaturen gelangen würden.

Man kann dagegen die Aequivalenz der beiden Erscheinungen auf folgende Weise verständlich machen. Wir denken uns beide Vorgänge in unendlich kleine Elemente zerlegt, die folgenden Temperaturänderungen entsprechen:

$$
\begin{array}{l}
t \\
t - dt \\
t - dt - d't \\
t - dt - d't - d''t \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
t - \theta.
\end{array}
$$

Alsdann werden dieselben Elemente für beide Erscheinungen vorkommen, aber sie werden sich in entgegengesetztem Sinne folgen. Man kann einsehen, dass wenn der erste Körper sich von t auf $t - dt$ abkühlt, die abgegebene Wärme dazu dienen könnte, eine Temperaturerhöhung des zweiten von $t - dt - d't$ auf $t - dt$ hervorzubringen, dass wenn der erste Körper sich von $t - dt$ auf $t - dt - d't$ abkühlt, er den zweiten von $t - dt - d't - d''t$ auf $t - dt - d't$ erwärmen könnte u. s. f. Es ist also möglich, mittelst aller Elemente der ersten Erscheinung, ausgenommen des letzten, alle Elemente der zweiten, gleichen aber entgegengesetzten Erscheinung hervorzubringen, mit Ausnahme des ersten, man kann also sagen, dass beide Erscheinungen äquivalent sind. Hat man gezeigt, dass jede Wärmeerscheinung der genau entgegengesetzten äquivalent ist, so verschwinden die Beschränkungen, die den Gebrauch der vorher beschriebenen Vergleichungs- und Messmethode begrenzten.

Wenn der betrachtete Vorgang mit dem typischen Phänomen in demselben Sinne verläuft, so wird man mit ihm den genau entgegengesetzten Vorgang des letzteren vergleichen. Wenn die betrachtete Erscheinung sich zwischen tiefer gelegenen Grenzen vollzieht, als der typische Vorgang, so vergleicht man sie ebenfalls mit der Umkehrung desselben.

48. Wärmeäquivalente. Wärmemengen.

Jede Wärmeerscheinung kann also als durch eine bestimmte Zahl charakterisirt angesehen werden; diese Zahl drückt die Menge des typischen Körpers aus, in welchem die betrachtete Erscheinung das typische Phänomen zum Aequivalente haben würde.

Diese Zahl ist das calorische Aequivalent der Erscheinung.

Wenn es für jede Erscheinung bekannt wäre, so würden die Beziehungen zwischen dem Anfangs- und Endzustand leicht herzustellen sein.

Vor ungefähr einem Jahrhunderte wurden diese Aequivalente durch Black unter dem Namen „Wärmemenge" in die Wissenschaft eingeführt. Zu dieser Zeit, in der man glaubte, dass die Körper ein materielles Wärmefluidum, je nach den verschiedenen Temperaturen in verschiedener Menge einschlössen, schien die Herstellung des Temperaturgleichgewichtes nur die Verschiebung einer gewissen Menge des Fluidums aus einem Körper in den anderen zu sein.

Man nahm damals an, dass wenn die Temperatur eines Körpers unter zwei verschiedenen Umständen um dieselbe Anzahl von Graden vermindert wurde, diese Körper alsdann in beiden Fällen dieselbe Menge materiellen Wärmefluidums verloren hätten.

Nach dem, was auseinandergesetzt worden ist, muss es vollkommen unwesentlich erscheinen, ob man sich des Ausdruckes: „calorisches Aequivalent" oder des Wortes „Wärmemenge" bedient. Es ist jedoch vorzuziehen, von dem letzteren Gebrauch zu machen, da der Ausdruck „thermisches Aequivalent" zuweilen in der Chemie benutzt wird, um die chemischen Aequivalentzahlen zu bezeichnen, welche durch das Gesetz von Dulong und Petit bestimmt werden, und da man bei dem Worte „Wärmeäquivalent" vorzugsweise an die Zahlwerthe denkt, durch die ausgedrückt wird, welche Zahl von Wärmeeinheiten einer mechanischen Arbeitseinheit oder einer magnetischen Wirkungseinheit äquivalent sind.

Aber man muss sich vorsehen, beim Gebrauch des Ausdruckes „Wärmemenge" dem Worte nicht einen materiellen Sinn beizulegen und irgend welche Conseqnenz aus dem mehr oder weniger berechtigten Gebrauche eines bildlichen Ausdrucks zu ziehen, der den Hypothesen von der Unzerstörbarkeit der Wärme entlehnt ist. Man wird von einer „absorbirten Wärmemenge" reden, wenn eine Erscheinung vor sich geht, die sonst wahrgenommen wird, wenn man den Körper mit einem anderen in Verbindung setzt, der eine höhere Temperatur besitzt.

Man wird sagen, es sei eine Wärmemenge von einem Körper abgegeben worden, wenn er Veränderungen erleidet, die man sonst an ihm bei Berührung mit einem kälteren Körper beobachtet.

Die Bestimmung dieser Wärmemengen bildet die Lehre von der Wärmemessung, oder die gesammte Calorimetrie.

49. Was zu einer vollkommenen calorimetrischen Untersuchung gehört.

Es ist wesentlich, dass man sich darüber klar wird, was für Bestimmungen alle zur vollständigen calorimetrischen Untersuchung eines Körpers gehören. Die bis heute in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen

sind ausserordentlich unvollständig, und die Grössen, welche gewöhnlich gemessen werden, sind nicht diejenigen, deren Kenntniss von theoretischen Gesichtspunkten aus am nützlichsten wäre.

Wenn ein Körper in allen seinen Theilen dieselbe Temperatur und dieselbe Dichte besitzt, und wenn auf seine gesammte Oberfläche ein gleichmässiger normaler Druck ausgeübt wird, so besteht, wie schon im Vorhergehenden aus einander gesetzt worden ist, zwischen diesen drei Grössen eine Gleichung:

$$f(p, v, t) = 0,$$

in welcher p den herrschenden Druck, v das Volumen der Gewichtseinheit und t die Temperatur bezeichnet.

In den Versuchen lässt man meistentheils v und p sich ändern und bestimmt die entsprechenden Werthe von t, in den theoretischen Untersuchungen ist es meist geeigneter v und t als unabhängige Veränderliche zu wählen. Setzen wir also voraus, dass der Zustand des Körpers durch besondere Werthe von v und t bestimmt sei und untersuchen wir die Wärmemengen, die bei Aenderung der einen oder der anderen dieser beiden unabhängigen Veränderlichen ins Spiel kommen.

Es möge Δv einen unendlich kleinen Zuwachs bezeichnen, den das Volumen der Gewichtseinheit erleidet, während die Temperatur constant bleibt. Die Erfahrung zeigt, dass jede Volumenänderung eines Körpers eine Temperaturänderung zur unmittelbaren Folge hat; man muss also, um die der Volumenänderung Δv entsprechende Temperaturänderung zu verhindern, in den benachbarten Körpern eine äquivalente Aenderung des Wärmezustandes eintreten lassen.

Sei W die durch diese Volumenänderung absorbirte Wärmemenge. Das Verhältniss $\frac{W}{\Delta v}$ wird mit Δv veränderlich sein; den Grenzwerth desselben wollen wir mit l bezeichnen.

Es sei also:

$$Lim\, \frac{W}{\Delta v} = l.$$

Man nennt l die „latente Wärme der Ausdehnung"; es ist dies eine Zahl, welche mit dv multiciplirt, die Wärmemenge darstellt, welche von der Gewichtseinheit absorbirt wird, wenn eine Volumenänderung dv vor sich geht, ohne eine Temperaturänderung hervorzubringen.

Setzen wir jetzt voraus, dass das Volumen der Gewichtseinheit constant bleibe und die Temperatur um dt zunehme.

Man wird alsdann der Gewichtseinheit eine Wärmemenge Q zuzuführen haben, die mit Δt veränderlich ist. Der Grenzwerth des Verhältnisses $\frac{Q}{\Delta t}$ heisst „specifische Wärme bei constantem Volumen"; wir wollen ihn mit c_v bezeichnen, setzen also:

$$Lim\, \frac{Q}{\Delta t} = c_v,$$

c_v ist eine Zahl, welche mit dt multiplicirt, die Wärmemenge darstellt, welche von der Gewichtseinheit des Körpers absorbirt werden muss, um die Temperaturänderung dt hervorzubringen, ohne dass sich gleichzeitig das Volumen ändert.

Wenn gleichzeitig Volumen- und Temperaturänderungen stattfinden sollen, so ist die Wärmemenge, welche nöthig ist, um eine derartige Aenderung herbeizuführen, gleich:

$$l \,.\, dv + c_v \,.\, dt,$$

wenn man unendlich kleine Grössen von der zweiten Ordnung vernachlässigt.

Die Wärmemenge, welche einer endlichen Aenderung entspricht, wird also

$$\int (l \,.\, dv + c_v \,.\, dt)$$

sein, wobei l und c_v Functionen von v und von t sind.

A priori kennt man keine Beziehung zwischen l und c_v. Nichts berechtigt uns daher zu denken, dass der Bedingung genügt sei, welche nothwendiger Weise erfüllt sein muss, wenn die Integration ausführbar sein soll [1]), d. h. dass

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial t}$$

sei. Wir werden sogar späterhin sehen, dass diese Bedingung für die Ausdehnungserscheinungen niemals erfüllt ist.

---

[1]) Soll

$$u \,.\, dx + v \,.\, dy$$

integrabel sein, d. h. soll

$$\int u \,.\, dx + v \,.\, dy = \varphi\,(x, y) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{a)}$$

sein, so ist:

$$u \,.\, dx + v \,.\, dy = d\,\varphi\,(x, y). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{b)}$$

Wenn man die Function φ differentirt, erhält man:

$$d\,\varphi\,(x, y) = \frac{\partial\,\varphi\,(x, y)}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial\,\varphi\,(x, y)}{\partial y} \cdot dy. \quad \ldots \text{c)}$$

Bekanntlich ist aber:

$$\frac{\partial^2 \varphi\,(x, y)}{\partial x \,.\, \partial t} = \frac{\partial^2 \varphi\,(x, y)}{\partial t \,.\, \partial x}$$

oder, was auf dasselbe hinauskommt:

$$\frac{\partial \left\{\dfrac{\partial\,\varphi\,(x, y)}{\partial x}\right\}}{\partial y} = \frac{\partial \left\{\dfrac{\partial\,\varphi\,(x, y)}{\partial y}\right\}}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{d)}$$

Vergleicht man aber die Formel c) mit der darüberstehenden b), so folgt, dass wenn $u \,.\, dx + v \,.\, dy$ wirklich das vollkommene Differential einer Function φ ist:

$$u = \frac{\partial\,\varphi\,(x, y)}{\partial x},\; v = \frac{\partial\,\varphi\,(x, y)}{\partial y}$$

und folglich nach Gleichung d)

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{e)}$$

sein muss. Die Gleichung e) enthält also die Bedingung für die Ausführbarkeit der Integration.

50. Man müsste also, um die einer endlichen Aenderung entsprechende Wärmemenge zu erhalten, nicht nur den Anfangs- und Endzustand, sondern auch alle zwischenliegenden Zustände kennen; ist dies der Fall, so kennt man für jede der elementaren Erscheinungen, aus welchen der endliche Vorgang zusammengesetzt ist, die Beziehung, die zwischen den Veränderlichen v und t besteht. Das Differential nach zwei unabhängigen Veränderlichen $l \,.\, dv + c_v \,.\, dt$ kann alsdann auf eine Differentiation nach einer einzigen Unbekannten zurückgeführt werden und die Integration wird immer ausführbar sein.

Die Wärmemengen, die nothwendig sind, um eine und dieselbe endliche Zustandsänderung herbeizuführen, sind also im Allgemeinen nicht dieselben, wenn die Zwischenzustände verschieden sind, die den Anfangszustand vom Endzustande trennen. Die Vorgänge, welche dazu dienen können, um einen Körper aus einem bestimmten Zustande in einen anderen überzuführen, sind für feste Körper und Flüssigkeiten wenig verschieden; dasselbe findet daher mit den entsprechenden Wärmemengen statt.

Für die Gase können dagegen diese Vorgänge ausserordentlich verschieden sein, und jeder besonderen Art der Aenderung entspricht eine bestimmte Wärmemenge.

51. Das vollkommene Studium der Wärmeerscheinungen eines Körpers muss also die Bestimmung der Grössen l und c_v für alle möglichen Werthe des Volumens der Gewichtseinheit und der Temperatur umfassen. Man ist aber weit davon entfernt, in diesen Untersuchungen schon irgend welche Vollständigkeit erreicht zu haben.

Es giebt nicht eine einzige directe Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Volumen; diese Grösse scheint directen Versuchen überhaupt nicht zugänglich zu sein. Bei Gasen werden die calorimetrischen Bestimmungen durch die Gegenwart der Wände beeinflusst, in welche man dieselben einschliessen muss.

Für feste Körper und Flüssigkeiten liegt das Hinderniss darin, dass es ungemein schwierig ist, die Ausdehnung durch die Wärme zu verhindern. Was die latenten Wärmen der Ausdehnung betrifft, so ist ihre Untersuchung, obgleich dieselbe in gewissen Fällen nicht schwierig ist, kaum weiter fortgeschritten; man besitzt über sie nur eine kleine Zahl isolirter Bestimmungen.

Ein drittes Element: die specifische Wärme unter constantem Drucke, deren Begriff sich bei einer anderen Auswahl der unabhängigen Veränderlichen ergiebt, ist viel öfter bestimmt worden.

52. Wir wollen nun Druck und Temperatur, also p und t als unabhängige Variabele wählen und unsere Betrachtungen immer auf die Gewichtseinheit des betreffenden Körpers beziehen.

Wenn, während der Druck constant bleibt, die Temperatur um Δt wachsen soll, so bedarf man, um diesen Vorgang hervorzubringen, einer mit der Grösse von Δt veränderlichen Wärmemenge R.

Der Grenzwerth des Verhältnisses $\frac{R}{\Delta t}$ heisst specifische Wärme bei constantem Drucke, wir setzen:

$$Lim \frac{R}{\Delta t} = c_p;$$

also c_p ist eine derartige Zahl, dass sie, mit dt multiplicirt, die Wärmemenge darstellt, die nöthig ist, um in der Gewichtseinheit des betrachteten Körpers die Temperaturänderung dt hervorzubringen, während der Druck p constant bleibt.

Erhält man dagegen die Temperatur unveränderlich und lässt den Druck um eine Grösse dp wachsen, so wird man auf dieselbe Weise wie vorher sehen, dass die Wärmemenge, welche nöthig ist, um diese Aenderung hervorzubringen, sich durch $h \,.\, dp$ darstellen lässt; h ist alsdann ein ähnlicher Coefficient wie l, c_v und c_p; derselbe hat aber von der Wissenschaft bis jetzt keinen Namen empfangen.

Die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um im Zustande des Körpers eine gleichzeitige Aenderung der Temperatur um dt und des Druckes um dp hervorzubringen, wird also durch:

$$c_p \,.\, dt + h \,.\, dp$$

dargestellt werden.

Die Coefficienten c_p und h einerseits und c_v und l anderseits sind durch leicht zu ermittelnde Gleichungen unter einander verbunden.

Nehmen wir z. B. an, dass im letzten Falle den Aenderungen der Temperatur um dt und des Drucks um dp eine Volumenänderung entspricht, die sich aus der Gleichung

$$f(p, v, t) = 0$$

ergiebt, so ist diese Aenderung dv durch die Formel

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} \,.\, dp + \frac{\partial v}{\partial t} \,.\, dt$$

bestimmt.

Die Wärmemenge q, welche nöthig ist, um diese unendlich kleine Zustandsänderung, die der Körper erleidet, hervorzubringen, lässt sich einmal durch:

$$q = l \,.\, dv + c_v \,.\, dt$$

oder was dasselbe ist, durch:

$$q = l \,.\, \left(\frac{\partial v}{\partial p} \,.\, dp + \frac{\partial v}{\partial t} \,.\, dt\right) + c_v \,.\, dt$$

und ferner auch noch durch:

$$q = c_p \, . \, dt + h \, . \, dp$$

darstellen. Hieraus ergiebt sich die identische Gleichung:

$$c_p \, . \, dt + h \, . \, dp = l \, . \left(\frac{\partial v}{\partial p} \, . \, dp + \frac{\partial v}{\partial t} \cdot dt \right) + c_v \, . \, dt.$$

Setzt man hierin die Coefficienten der mit dt behafteten Glieder auf beiden Seiten der identischen Gleichung gleich, und verfährt man ebenso mit den Coefficienten der mit dp multiplicirten Glieder, so ergiebt sich:

$$c_p = c_v + l \, . \, \frac{\partial v}{\partial t}$$

$$h = l \, . \, \frac{\partial v}{\partial p} \, .$$

53. Wählt man endlich p und v als unabhängige Veränderliche, so wird die einer elementaren Aenderung entsprechende Wärmemenge durch

$$\lambda \, . \, dv + k \, . \, dp$$

ausgedrückt werden. Hierin sind λ und k zwei neue Grössen, die mit c_v und l durch zwei Gleichungen zusammenhängen, welche den vorstehenden sehr ähnlich sind.

Bezeichnet man nämlich mit dt die Temperaturänderung, welche den Aenderungen dv und dp des Volumens und des Druckes entspricht, so ist:

$$dt = \frac{\partial t}{\partial v} \, . \, dv + \frac{\partial t}{\partial p} \, . \, dp$$

und folglich:

$$\lambda \, . \, dv + k \, . \, dp = l \, . \, dv + c_v \, . \left(\frac{\partial t}{\partial v} \, . \, dv + \frac{\partial t}{\partial p} \, . \, dp \right),$$

woraus sich auf demselben Wege wie vorhin ergiebt:

$$\lambda = l + c_v \, . \, \frac{\partial t}{\partial v}$$

$$k = c_v \, . \, \frac{\partial t}{\partial p} \, .$$

In den vier Gleichungen, durch welche die sechs Grössen l, c_v, c_p, k und λ mit einander verbunden werden, sind Differentialquotienten enthalten; diese können nur dann berechnet werden, wenn man die Form der Gleichung

$$f\,(p, v, t) = 0$$

kennt, durch welche die drei Grössen p, v und t verknüpft sind.

Diese Gleichung ist nur für vollkommene Gase bekannt, die wir durch die Gleichung

$$p \, . \, v = p_0 \, . \, v_0 \, . \, (1 + \alpha \, . \, t)$$

definirt haben.

54. Wir wollen hier noch darauf hinweisen, dass der Zustand eines Körpers durch unendlich viele, verschiedene Systeme zweier unabhängiger Variabelen definirt werden kann; anstatt Temperatur und Volumen kann man auch Temperatur und Brechungsexponenten, Brechungsexponenten und Emissionsvermögen, Emissionscoefficient und Leitungsvermögen u. s. f. als unabhängige Variabele wählen. Alle diese Veränderlichen sind mit denjenigen, die wir vorher gewählt haben, durch gewisse Beziehungen verknüpft, meistentheils sind dieselben aber nur wenig bekannt.

Es mögen x und y irgend zwei beliebige dieser unabhängigen Variablen sein, die den Zustand des Körpers charakterisiren können.

Wir wollen zeigen, dass man alsdann immer durch

$$X \, . \, dx + Y \, . \, dy$$

die Wärmemenge ausdrücken kann, welche nothwendig ist, um im Körper die den unendlich kleinen Aenderungen dx und dy der beiden unabhängigen Variabelen entsprechende unendlich kleine Zustandsänderung hervorzubringen.

Nennt man dv und dt die entsprechenden Aenderungen des Volumens und der Temperatur, so kann dieselbe Wärmemenge auch dargestellt werden durch:

$$l \, . \, dv + c_v \, . \, dt = l \, . \left(\frac{\partial v}{\partial x} \, . \, dx + \frac{\partial v}{\partial y} \, . \, dy\right) + c_v \, . \left(\frac{\partial t}{\partial x} \, . \, dx + \frac{\partial t}{\partial y} \, . \, dy\right),$$

woraus folgt:

$$X = l \, . \, \frac{\partial v}{\partial x} + c_v \, . \, \frac{\partial t}{\partial x}, \quad Y = l \, . \, \frac{\partial v}{\partial y} + c_v \, . \, \frac{\partial t}{\partial y}.$$

Dies sind allgemeine Gleichungen, von denen die vorher erwähnten nur specielle Fälle sind.

II.

DER ERSTE HAUPTSATZ.

DER GRUNDSATZ VON DER ÄQUIVALENZ ZWISCHEN WÄRME UND ARBEIT.

1. So lange, als man von den Aequivalenzbeziehungen, welche zwischen den Wärmeerscheinungen bestehen, nur die betrachtet, welche aus calorimetrischen Messungen hervorgehen, so lange hat man keine Veranlassung, eine bestimmte theoretische Ansicht über die Natur der Wärme anzunehmen. Es würde dies überhaupt kaum nöthig sein, wenn man nur feste und flüssige Körper betrachtet, für welche die Vorgänge, durch welche man die Ueberführung aus einem gegebenen Anfangszustand in einen gegebenen Endzustand bewirken kann, wenig von einander verschieden sind. Welche Theorie man auch wählen wollte, sie würde, wenn man ihre Anwendung derart beschränken wollte, nothwendig unfruchtbar bleiben.

Man citirt oft folgenden Ausspruch von Lavoisier und Laplace[1], um daraus zu folgern, dass schon diese die Wärme als eine Art der Bewegung angesehen hätten. „Andere Physiker glauben, dass die Wärme nur das Resultat unmerklicher Bewegungen der Moleküle der Materie sei.

In der Hypothese, die wir untersuchen, ist die Wärme die lebendige Kraft, die aus den unmerklichen Bewegungen der Moleküle der Körper hervorgeht, sie ist die Summe der Producte der Masse jedes Moleküles mit dem Quadrate seiner Geschwindigkeit."

Die Verfasser jener Abhandlung ziehen im weiteren Verlaufe ihrer Betrachtungen aus diesem schönen und treffenden Gedanken auch nicht die geringste Schlussfolgerung; da sie nur Flüssigkeiten und feste Körper untersuchen, so thut ihnen jede Theorie gleiche Dienste, sie setzen daher als das Einfachste die Materialität der Wärme voraus.

Sobald man jedoch die Wärmemessungen näher untersucht, die sich

---

[1]) Mémoire sur la chaleur, Oeuvres de Lavoisier, Bd. II, S. 285.

auf Gase beziehen, oder wenn man diejenigen Quellen von Wärme und Kälte untersucht, durch welche unter geeigneten Umständen Wärmeerscheinungen hervorgebracht werden, ohne dass gleichzeitig andere ihnen äquivalente Wärmevorgänge von entgegengesetztem Sinne stattfinden, wie beim Stoss, Reibung, chemischen Wirkungen, bei dem thierischen Leben u. s. f., so wird man nothwendiger Weise auf den Grundsatz von der Aequivalenz der Wärme und Arbeit geführt, welcher nur in einer mechanischen Theorie der Wärme verständlich ist.

Das Princip der Aequivalenz von Wärme und Arbeit ist der erste und oberste Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie. Mit Rücksicht darauf muss es uns zunächst beschäftigen, den Nachweis zu führen, dass man denselben als eine Wahrheit erster Ordnung anzusehen hat. Um diesem Beweise mehr Kraft zu verleihen, werden wir ihn aus der Betrachtung einer grösseren Reihe sehr verschiedener Erscheinungen hervorgehen lassen. Aus diesen wählen wir zuerst die Reibung.

A. Umformung von Arbeit in Wärme.

2. Von der Reibung.

Sobald als eine Maschine in den Zustand gleichförmiger Bewegung gekommen ist, so muss nach dem Grundsatze von den lebendigen Kräften die Summe der Arbeiten der thätigen Kräfte gleich Null sein. Wenn man die Arbeit der bewegenden oder motorischen Kräfte und ebenso die Arbeit der Widerstandskräfte oder die nützliche Arbeit bestimmt, so findet man eine Differenz zwischen beiden; diese erklärt man in der Mechanik dadurch, dass man unter den Widerstandskräften eine besondere Kraft der Reibung annimmt, und diese dadurch definirt, dass man sagt, die Reibung ist eine Kraft, deren Arbeit genau gleich der Differenz zwischen der motorischen Arbeit und der nützlichen Arbeit ist.

Um uns zunächst mit möglichst einfachen Verhältnissen zu beschäftigen, setzen wir voraus, dass die nützliche Arbeit Null sei, dass also die an der Maschine thätige bewegende Kraft so vollständig durch die Wirkung der Reibungen absorbirt werde, dass die Maschine in einem gleichförmigen Bewegungszustande verbleibt. Es ist dies z. B. der Fall, wenn man den nützlichen Effect einer Maschine mit dem Prony'schen Zaume misst.

In den meisten Fällen wird die Reibung von einer dauernden Aenderung der berührenden Oberflächen begleitet sein; es wird Feilstaub erzeugt, die zwischen den reibenden Flächen befindlichen Flüssigkeiten werden zersetzt und die Structur der Körper wird geändert.

Man kann jedoch diese Erscheinung bis fast zum Verschwinden abschwächen, ohne dass die Reibung verschwindet; alsdann reducirt sich in der Maschine Alles auf eine Arbeit der bewegenden Kraft und auf die Temperaturerhöhung eines Systems von Körpern. Vermehrt man die Masse der Körper, welche an dieser Temperaturerhöhung Antheil nehmen, lässt jedoch diese vermehrte Masse nicht selbst directe Wirkungen durch die Reibung erleiden, so kann man diese Temperaturerhöhung so beliebig vermindern, dass man sich immer mehr dem Falle nähert, in dem die reibenden Massen durchaus keine Zustandsänderung erleiden. Da alsdann die Arbeit der Molekularkräfte absolut Null ist, so wird es ersichtlich, dass es möglich ist, dass Arbeit einer bewegenden Kraft keine anderen Wirkungen, als nur eine Wärmeerscheinung zur Folge haben können. Die Arbeit einer bewegenden Kraft kann also entweder ein Anwachsen der kinetischen Energie eines Systemes von Körpern oder eine Wärmeerscheinung zur Folge haben; es liegt nahe, sich zu fragen, ob diese beiden Folgerungen nicht vielleicht identisch sind. Wir wollen an dieser Stelle nicht auf die Untersuchung dieser Frage eingehen, da wir dieselbe etwas später mit besserem Erfolge erledigen können.

Da aber im ersten Falle die geleistete Arbeit bekanntlich der Zunahme der kinetischen Energie gleich ist, so liegt es nahe, zunächst die Frage zu stellen, ob im zweiten Falle keine bestimmte numerische Beziehung zwischen der Arbeit und der Wärmeerscheinung besteht. Wenn zwischen den beiden Zahlen, von denen die eine die Grösse der Arbeit der bewegenden Kraft, die andere die der Wärmeerscheinung entsprechende Wärmemenge ausdrückt, eine einfache und constante Beziehung besteht, so würde damit sofort nachgewiesen sein, dass zwischen Wärme und Arbeit die Beziehung der Aequivalenz besteht.

3. Die Versuche Joule's.

Die Erfahrung hat zu Gunsten dieser Vermuthung entschieden.

Joule hat in einer sehr umfänglichen Arbeit durch Versuche, die unter den verschiedensten und den idealen Zuständen, die wir vorausgesetzt haben, möglichst nahe kommenden Bedingungen angestellt worden sind, in zuverlässigster Weise nachgewiesen, dass zwischen der durch Reibung entwickelten Wärmemenge und der Arbeitsmenge, von der man gewöhnlich sagt, dass sie absorbirt worden sei, eine constante Beziehung besteht.

Obgleich in diesen schwierigen Untersuchungen die zu messenden Grössen zuweilen sehr klein waren, ist es dem eminenten experimentellen Geschicke Joule's doch gelungen, die Versuche so anzustellen, dass den durch den Versuch direct gegebenen Zahlen stets nur sehr kleine Correctionen zuzufügen waren, so dass die Unsicherheiten, welche einigen

Bestimmungen nothwendig anhaften mussten, keinen merklichen Einfluss auf das Endresultat ausüben konnten.

Die Versuche erstreckten sich auf Wasser, Quecksilber und Gusseisen [1]).

4. Versuche mit Wasser.

Das Wasser wurde durch ein Schaufelrad in Bewegung gesetzt und man maass die Temperaturerhöhung, die eine bekannte Arbeitsmenge der Kraft, durch welche das Rad in Umdrehung versetzt und die Reibung des Wassers sowohl an sich, als an den festen und beweglichen Theilen des Apparats veranlasst wurde, hervorrief.

Fig. 10. Fig. 11.

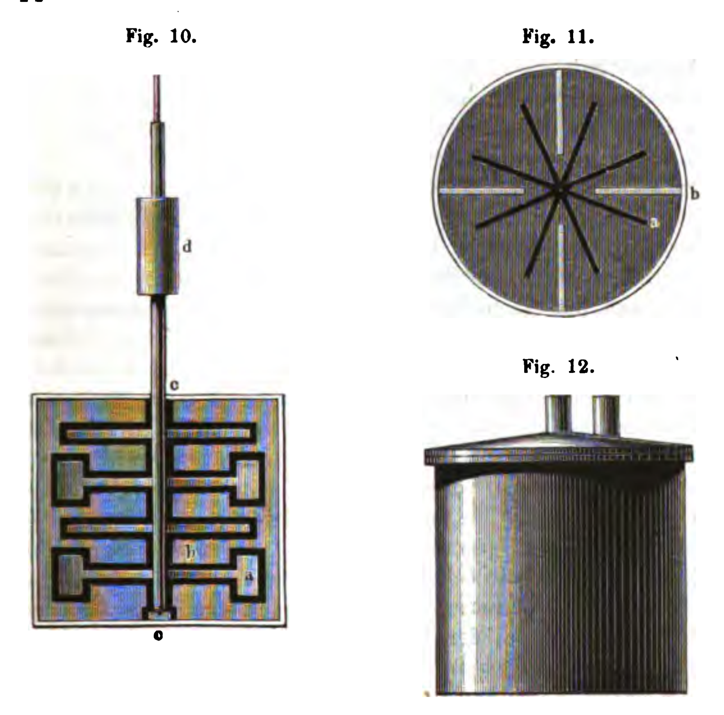


Fig. 12.

Die Figur 10 stellt einen Verticalschnitt und Figur 11 einen Horizontalschnitt des Apparates dar. Figur 12 zeigt den kupfernen Kessel,

---

[1]) Die ersten noch unvollkommenen Versuche dieser Art beschrieb Joule auf der britischen Naturforscherversammlung in Cork (1843). Man sehe desgl. Phil. Mag. 1845, Bd. 27, S. 205 — 207. Die eigentlich classischen Versuche beginnen mit der Arbeit: Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme, bestimmt durch die Wärmeentwickelung bei Reibung von Flüssigkeiten. Phil. Mag. 1847, Bd. 31, S. 173, und

in welchem der rotirende Apparat gut befestigt wurde. 8 Paare von messingnen Schaufeln *aa*, die an einer beweglichen verticalen Axe *cc* befestigt sind, drehen sich zwischen 4 Paaren fester Querleisten *bb*, die ebenfalls von Messingblech gefertigt waren.

Die Drehungsaxe ist ebenfalls von Messing, aber sie ist bei *d* von einem Holzstücke unterbrochen, um der entwickelten Wärme nicht zu gestatten, sich durch Leitung zu zerstreuen. Die festen Querleisten *bb* sind durch einen Messingrahmen unterstützt, der auch die Lager der Axe *cc* trägt. Das ganze System befand sich in einem anderen in Figur 12 dargestellten Kupfergefässe, das ungefähr 6 bis 7 Kg. Wasser fassen konnte. Dieses Gefäss wurde durch einen Deckel geschlossen, in diesem befanden sich zwei Oeffnungen, eine, in welcher sich die Rotationsaxe ohne Berührung drehen konnte, die andere zur Einführung des Thermometers.

Um den Reibungsapparat in Thätigkeit zu setzen, bediente man sich einer Einrichtung, die in Figur 13 in perspectivischer Ansicht dargestellt ist. Die Axe wurde durch eine Schnur in Bewegung gesetzt, die über zwei vollkommen gleiche, glatte Rollen *aa* lief und durch den Fall zweier, genau gleicher Bleigewichte *ee* fortgezogen wurde.

Die Stricke, an denen diese Gewichte hingen, waren auf zwei Holztrommeln *bb* von zwei englischen Zollen Durchmesser aufgewickelt.

Der Durchmesser der Rollen *aa* betrug 1 Fuss englisch; die Axen derselben waren von Stahl und ruhten, um die Reibung möglichst abzuschwächen, auf einem Systeme von messingenen Reibungsrädern *dd*, ähnlich denen, welche man meist an der Atwood'schen Fallmaschine angebracht findet. Das Kupfergefäss endlich ruhte mit möglichst wenig Punkten auf einem hölzernen Schemel *g*, um die Wärmeverluste durch Leitung thunlichst zu vermindern. Ein grosser Schirm (der in der Figur nicht dargestellt ist) schützte den ganzen Apparat gegen die strahlende Wärme, welche von dem Körper des Beobachters ausgeht.

Wenn der Versuch beginnen sollte, wurden die Gewichte bis auf den höchsten Punkt aufgewunden und der Apparat wurde mit Hülfe der Kurbel, die sich oberhalb *b* befindet, in Ruhe erhalten. Man bestimmte die Temperatur des Wassers mit einem sehr empfindlichen Thermometer, welches noch Hundertel der Fahrenheit'schen Scala angab; alsdann liess man die Gewichte bis auf den Boden des Laboratoriums herabsinken. Man wiederholte diesen Versuch 20 Mal und bestimmte alsdann von Neuem die Temperatur des Wassers.

Ausserdem notirte man die Temperatur der Luft des Laboratoriums zu Anfang, in der Mitte und am Ende jedes Versuches. Diese Beob-

---

finden ihre Fortsetzung in der Abhandlung: Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme. Phil. Transact. 1850, S. 61. Es war ein verdienstliches Unternehmen Spengel's, diese meist schwer zugänglichen Arbeiten in deutscher Uebersetzung zusammenzustellen. Man sehe: Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent. Deutsch von Spengel, Braunschweig 1872, S. 77—119.

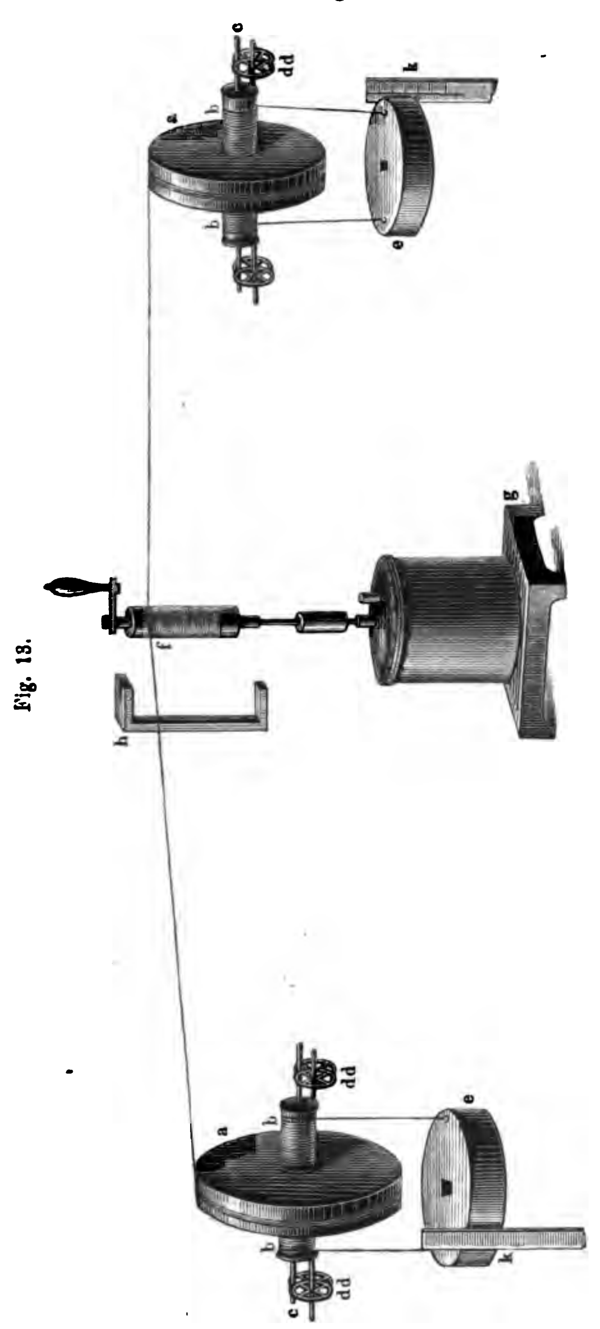


Fig. 13.

achtungen nahmen zusammen ungefähr 35 Minuten in Anspruch. Unmittelbar nachher verfolgte man, ebenso lange Zeit hindurch, als der Versuch selbst in Anspruch genommen hatte, den Gang des in das Wasser eingetauchten Thermometers, während der Apparat unbeweglich blieb, und bestimmte auf diese Weise den Einfluss der Strahlung.

Die durch den Fall der Gewichte *e e* geleistete Arbeit hat mehrere, verschiedene Erscheinungen zum Aequivalente:

1) Die Reibung im calorimetrischen Apparate, 2) die Reibung der Rollen und Schnuren, 3) die lebendige Kraft, welche am Ende jedes Versuches durch den Stoss des Gewichtes gegen den Boden des Laboratoriums zerstört wurde. Es ist ersichtlich, dass man nicht nöthig hat, einer merk-

lichen Abnutzung der reibenden Oberflächen Rechnung zu tragen. Der Bruchtheil der motorischen Arbeit, der durch die beiden letzten Wirkungen absorbirt worden ist, muss selbstverständlich von der totalen Arbeit abgezogen werden, um nur die Arbeit zu erhalten, die verwendet worden ist, um im Calorimeter Wärme hervorzubringen.

Die lebendige Kraft, die irgend eines der Gewichte am Ende jedes Versuches verliert, ist, wenn man mit P die Grösse des Gewichtes, mit g die Acceleration der Schwere am Beobachtungsorte und mit v die Geschwindigkeit der Gewichte im Momente des Stosses bezeichnet, $\frac{1}{2} \cdot \frac{P}{g} \cdot v^2$ oder Ph, wenn h die Höhe darstellt, durch welche ein Körper im freien Falle fallen muss, um die Geschwindigkeit v zu erlangen. Da nun der Fall der Gewichte ee dem Apparate eine gleichförmige Bewegung ertheilt, so kann die directe Beobachtung den Werth von v ergeben.

Man wird ohne Schwierigkeiten den vorstehenden Ausdruck berechnen können und wird ihn von der totalen Arbeit abziehen, die dem Falle des Gewichtes zugeschrieben werden muss.

Die Correction, die sich auf die Reibung der Rollen und Schnüre bezieht, ist schwieriger zu ermitteln.

Um sie zu bestimmen, trennte Joule das Holzstück f von dem Rührer und machte es in zwei Lagern der Gabel h beweglich. Er verband mit Hülfe der Schnur, die er über dieses Stück gewickelt hatte, die beiden Rollen ähnlich mit einander, wie dies bei der Atwood'schen Fallmaschine geschieht, derart, dass keines von den Gewichten ee fallen konnte, ohne das andere um ein genau gleiches Stück zu heben. Er untersuchte hierauf, welches Gewicht einem der Gewichte ee zugefügt werden musste, um dem Systeme die gleichförmige Geschwindigkeit zu ertheilen, die es im eigentlichen Versuche besass.

Die Arbeit dieses zugefügten Gewichtes maass die Wirkung der schädlichen Reibung.

Diese Art der Correction ist jedoch nicht ganz exact; sobald als die beiden Gewichte, die an den beiden Enden des Fadens hängen, aufhören gleich zu sein, ist der Apparat nicht mehr symmetrisch, und der Druck auf die Axe des Cylinders f wird auf den Seiten des Uebergewichts vergrössert, ausserdem üben die beiden Lager, die zur Unterstützung dieser Axe nöthig sind, eine Reibung aus, die bei den gewöhnlichen Versuchen nicht vorhanden ist, und die man daher von dem vorher gemessenen Effecte abziehen muss.

Auch diese Reibung wurde angenähert durch ein neues Experiment ermittelt, indem der Cylinder horizontal gelegt und in dieser Stellung von demselben Lager h unterstützt wurde; man suchte hierauf, welches Uebergewicht nöthig war, um ihm die gleichförmige Geschwindigkeit zu ertheilen, die er in den Wärmeversuchen besessen hatte.

5. Versuche mit Quecksilber.

Der Gang der Versuche war derselbe, aber der Apparat war aus Schmiede- und Gusseisen hergestellt anstatt aus Messing und Kupfer, auch war seine Grösse etwas beträchtlicher. Sonst war wenig an demselben geändert worden; der Rührapparat trug 6 Paare beweglicher Schaufeln, die sich zwischen 8 Paaren fester Querbretter drehten. Der Wasserwerth des mit Quecksilber gefüllten Apparates wurde experimentell nach der Methode der Mischung bestimmt.

Es wurden mit demselben zwei Versuchsreihen angestellt.

6. Versuche mit Gusseisen.

Der Apparat selbst ist Figur 14 (f. S.) dargestellt, Figur 15 (f. S.) zeigt ihn in dem Kessel, in dem er sich während der Versuche befand. Er bestand aus einer eisernen Axe *aa*, diese übertrug die Bewegung auf ein mit ihr verbundenes gusseisernes Rad *b*, welches am Rande schief abgeschliffen war und sich auf einem zweiten gusseisernen Rade *d* rieb. Mittelst des Hebels *c*, welcher in seiner Mitte eine runde Oeffnung für den Durchgang der Axe hatte und mittelst zweier kleiner Arme *e* konnte das stillstehende gusseiserne Rad *d* gegen das rotirende *b* gedrückt werden. Die Stärke des angewandten Druckes konnte durch den hölzernen Hebel *f*, der mit dem senkrechten gusseisernen Stabe in Verbindung stand, regulirt werden. Die ganze Vorrichtung wurde in das gusseiserne Gefäss Figur 15 eingebracht, das mit Quecksilber gefüllt war.

Im Uebrigen war das Untersuchungsverfahren dasselbe, wie bei den früheren Experimenten.

Bei diesen Versuchen rief die Reibung in dem Eisen eine zitternde Bewegung hervor, die von einem ziemlich kräftigen Tone begleitet war. Die mechanische Arbeit, die dieser zitternden Bewegung entsprach, musste selbstverständlich von der im Apparat aufgewendeten Arbeit abgezogen werden, wenn man allein die Arbeit erhalten wollte, die aufgewendet worden war, um Wärme hervorzubringen.

Joule versuchte diese Correction dadurch zu bestimmen, dass er untersuchte, welche Arbeit nöthig war, um einen gleich starken Ton auf der Saite eines Violoncello zu erzeugen.

Die äusserst schwache Abnutzung der reibenden Oberfläche wurde für so geringfügig gehalten, dass man sie vernachlässigen könne. Bei allen Versuchen war ausserdem noch eine Arbeit hinzuzufügen, welche die Elasticität der Schnüre dadurch leistete, dass, nachdem die Gewichte bereits den Boden berührten, sich die gedehnten Schnüre noch auf ihre ursprüngliche Länge zusammenzogen.

Fig. 14.

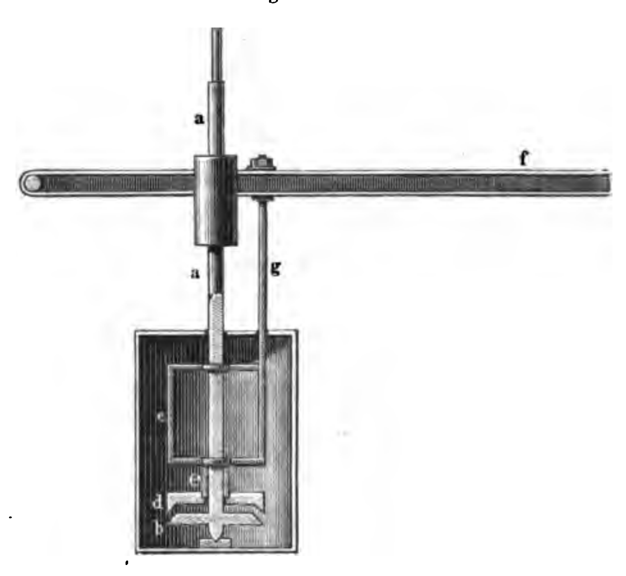
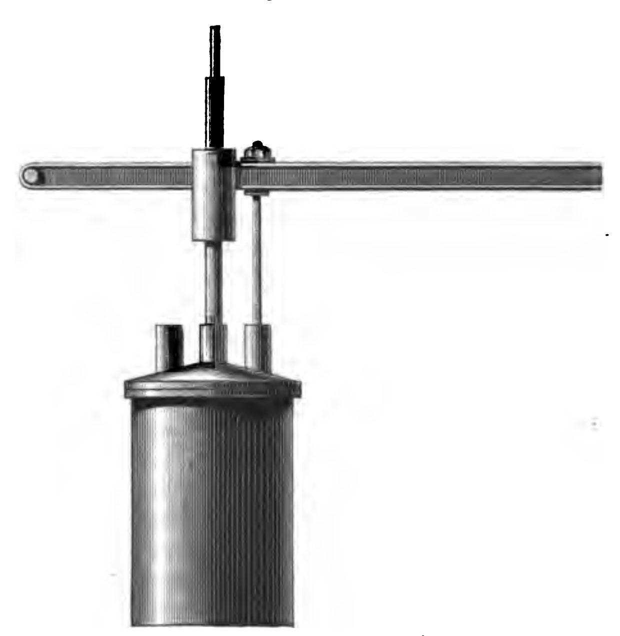


Fig. 15.



7. Ergebnisse der Versuche Joule's.

Es folgen die numerischen Ergebnisse der Joule'schen Versuche; von jeder Reihe sind jedoch nur die Mittelwerthe der einzelnen Beobachtungsreihen aufgenommen.

Θ ist die Temperaturerhöhung des calorimetrischen Apparates; dieselbe wird bis auf $^1/_{200}$ eines Grades der Fahrenheit'schen Scala abgelesen.

τ bezeichnet die Temperaturänderung, die dem störenden Einflusse der Strahlung entspricht;

P die Summe der bewegenden Gewichte, ausgedrückt in Grains [1]);

p das Gewicht, welches der schädlichen Reibung entspricht, in Grains;

w das Gewicht, welches der Zapfenreibung entspricht, in Grains;

H die durch die Gewichte durchlaufenen Wege, ausgedrückt in englischen Zollen [2]);

h die Höhe, um welche diese Gewichte in freiem Falle gefallen sein müssten, um die durch den Stoss zerstörte lebendige Kraft zu erlangen, in englischen Zollen;

W der Wasserwerth des ganzen erwärmten Apparats in Grains;

E die durch die Elasticität der Stricke geleistete Arbeit in englischen Fusspfunden;

T die Arbeit, welche zur Hervorbringung der Erschütterung und des Tons des Apparates aufgewendet worden ist, in englischen Fusspfunden.

J ist die Anzahl von Arbeitseinheiten, welche der Entwickelung von einer Wärmeeinheit entsprechen (d. i. die Wärmemenge, die nöthig ist, um ein englisches Pfund Wasser um einen Grad Fahrenheit oder ein Kilogramm Wasser um einen Grad Celsius zu erwärmen).

Uebersicht der numerischen Resultate der Versuche Joule's.

	Θ	τ	P	p	w	H
1. Wasser	0,575	0,013	406 152	2837	168	1260,248
2. Quecksilber	2,414	0,066	406 099	2857	168	1262,731
3. Quecksilber	0,916	0,061	137 326	1040	168	1293,532
4. Gusseisen	4,303	0,210	406 099	2857	168	1260,027
5. Gusseisen	1;510	0,022	137 326	1040	168	1279,957

	h	W	E	T	J in englischen Fusspfunden.	J in Kilogrammmetern.
1. Wasser	0,152	97 470	16,93	—	773,6	424,9
2. Quecksilber	0,152	22 072	16,93	—	773,8	425,0
3. Quecksilber	0,047	22 072	1,65	—	776,3	426,2
4. Gusseisen	5,000	11 796	16,46	20,27	777,0	426,7
5. Gusseisen	0,092	11 796	1,19	20,37	774,9	425,5

[1]) 1 Troy-Pfund = 5760 Grains = 373,242 Gramm.
[2]) 1 Fuss engl. = 12 Zoll engl. = 0,30479 Meter.

8. Genauigkeitsgrad der Versuche.

Um den Genauigkeitsgrad dieser Versuche zu ermitteln, betrachten wir die Versuche, die sich auf Reibung des Wassers beziehen, als Beispiel.

Die Temperatur ist gewiss ungefähr auf $^1/_{100}$ genau. Der Einfluss der Strahlung ist sehr schwach, er erreicht nicht $^1/_{60}$ Grad. Die schwierigste Correction, die der Zapfenreibung, ist gleich der Arbeit eines Gewichtes von 168 Grain, d. i. eine Grösse, welche gegen die Arbeit des bewegenden Gewichtes vollkommen vernachlässigt werden kann. Der Werth w endlich stellt die wichtigste Correction dar. Dieselbe beträgt kaum $^1/_{200}$ des Gesammtgewichtes und ist wohl kaum um mehr als $^1/_5$ fehlerhaft, so dass der Fehler der Correction nicht $^1/_{1000}$ der Gesammtarbeit erreicht.

Die grösste Unsicherheit dürfte vielleicht in den mit E und T bezeichneten Werthen zu suchen sein; doch beträgt, selbst im ungünstigsten Falle, E noch nicht $^1/_{350}$ oder 0,28 Procent der Gesammtarbeit. Bei den beiden Versuchen mit Gusseisen beträgt die Correction der Arbeit wegen der Erzeugung von Tonschwingungen $^1/_{120}$, also 0,83 Proc. Beachtet man alle diese Umstände, so kann man wohl annehmen, dass bei Joule's Versuchen der mögliche Fehler 1 Proc. nicht übersteigt.

Die Genauigkeit der Versuche ist also sehr befriedigend und man kann das Resultat, welches sie ergeben haben, mit vollkommener Sicherheit aussprechen.

Die durch die Reibung entbundene Wärme ist proportional der Arbeit der Kraft und der Proportionalitätscoefficient ist unabhängig von der Natur der reibenden Oberflächen.

9. Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Das unveränderliche Verhältniss, welches bei den Erscheinungen der Reibung zwischen der Arbeit der Kräfte und der entsprechend entwickelten Wärmemenge besteht, hat den Namen „mechanisches Aequivalent der Wärme“ empfangen.

Es ist dies die Grösse, die wir in vorstehender Zusammstellung der Versuche Joule's mit J bezeichnet haben. Die verschiedenen Werthe, die man daselbst findet, sind nicht streng übereinstimmend, und es ist daher wohl am Platze, sich zu fragen, welcher Versuch den genauesten Werth ergeben haben mag.

Die beiden Versuche über die Reibung des Eisens müssen wegen der Abnutzung der reibenden Flächen, die immer stattfindet, sichtlich

abweichen; ausserdem erreicht in dem ersten derselben die Correction, die meist nur einige Millimeter betrug, 5 Zoll, der zweite verdient daher mehr Vertrauen. Der erste Versuch mit Quecksilber scheint überhaupt das meiste Vertrauen zu verdienen; die Temperaturerhöhung hat hier, wenn man die Versuche mit Eisen unberücksichtigt lässt, den grössten Werth; trotzdem ist die Correction, die sich auf die Strahlung bezieht, sehr gering und kaum höher als die, welche man beim folgenden Versuche gefunden hat, bei welchem die Temperaturerhöhung wenig beträchtlich ist.

Wir nehmen daher für das mechanische Aequivalent der Wärme [1]) die Zahl 425 an; dieselbe stimmt ausserdem beinahe vollkommen mit 424,9 überein, die Joule als das Mittel einer sehr grossen Zahl sehr gut übereinstimmender Werthe vorgeschlagen hat.

10. Die Versuche, die wir eben beschrieben haben, sind in der Hauptsache im Jahre 1849 angestellt, dieselben sind jedoch nicht die einzigen, welche die Wissenschaft über diesen Gegenstand besitzt. Schon im Jahre 1843 hatte Joule durch Versuche über Reibung des Wassers in sehr engen Röhren einen sehr angenäherten Werth für das mechanische Aequivalent der Wärme gefunden.

Diese ersten Versuche Joule's, welche er behufs Ableitung des mechanischen Aequivalentes der Wärme anstellte, sind in einem Zusatze zu einer Abhandlung enthalten, die er 1843 in dem Philosophical Magazine veröffentlichte; zuvor hatte er über dieselben auf der britischen Naturforscherversammlung in Cork Bericht erstattet.

Das Verfahren bestand darin, dass er in einem geschlossenen mit Wasser gefülltem Cylinder einen Kolben auf- und niederführte, der dadurch gebildet war, dass er Haarröhrchen von Glas unter sich fest verbunden hatte. Diese Röhren lagen, der Axe des Cylinders parallel, neben einander und waren oben und unten offen, so dass das Ganze einen Kolben mit sehr langen und sehr feinen Poren bildete.

Die Reibung des Wassers, welches gezwungen wurde, die engen Canäle zu durchströmen, entwickelte Wärme; diese und ebenso die Arbeit, die zur Bewegung des Kolbens aufgewendet werden musste, wurden sorgfältig gemessen.

Es ist ein beachtenswerther Umstand, dass sich aus diesen Versuchen, deren Resultate auch sehr gut unter einander übereinstimmen, ein Mittelwerth für das mechanische Aequivalent der Wärme ergab, nämlich 770 engl. Fusspfunde = 422 Kilogrammmeter, der nur um ungefähr $1/2$ Proc. vom wahren Werthe abweicht.

Später fand Favre [2]) die Zahl 413, indem er mit Hülfe seines

[1]) Philosophical Magazine XXIII, S. 442.
[2]) Comptes rendus Bd. 46, S. 337 bis 340.

Quecksilbercalorimeters die Reibung von Stahl auf Stahl untersuchte, und Hirn veröffentlichte zu derselben Zeit Ergebnisse seiner Untersuchungen über ähnliche Gegenstände [1]). Besondere Beachtung verdient darunter folgende Arbeit.

11. Hirn's Versuche über den Ausfluss von Wasser unter hohem Drucke.

Hirn bediente sich bei seinen Experimenten einer kleinen Druckpumpe, welche in einem geräumigen, mit Wasser gefülltem Gefässe stand. An dem Ausströmungsrohre der Pumpe befand sich ein schwanenhalsartig gebogenes Rohr, welches oben über dem Reservoir endete und in ein offenes, ganz enges gläsernes Capillarrohr auslief. Dicht vor diesem Capillarröhrchen befand sich noch ein seitlicher Rohransatz mit Hahnenverschluss.

Die Kolbenstange der Pumpe war durch ein passendes Gelenk an einer eisernen Stange von 5 Meter Länge befestigt, diese ruhte an dem einen Ende auf einem Lager und wurde durch zwei Leisten genöthigt, bei ihrer Bewegung in einer Verticalebene zu bleiben. Das bewegliche Ende konnte durch eine Schnur gehoben und dann sich selbst überlassen werden; geschah dies, so drückte die eiserne Stange auf die Führungsstange des Kolbens.

Der Druck, welchen die Stange auf den Kolben ausübte, wurde bestimmt; er betrug 177 Kg. Da zur Ueberwindung der Kolbenreibung, wie sich herausgestellt hatte, ein Druck von 10 Kg. nöthig war, so erfolgte der Ausfluss der Flüssigkeit unter einem Drucke von 167 Kg. Diese Pressung vertheilte sich auf die Fläche des Kolbens.

Es wurden alle nöthigen und möglichen Vorsichtsmaassregeln getroffen, um etwaige Temperaturdifferenzen des Wassers, der Umgebung, einzelner Theile des Apparates u. s. f. auszugleichen und hierauf mit grösster Genauigkeit die Temperaturerhöhung des aus der Capillarröhre ausfliessenden Wassers bestimmt. Die aufgewendete Arbeit des Druckes, dividirt durch diese Temperaturänderung, ergab ohne Weiteres das mechanische Wärmeäquivalent. Hirn fand auf diese Weise, da der Querschnitt des Kolbens 0,0003688 *qm* betrug, $J = 433$ Kg.; einen Werth, der sich nicht zu weit von der Wahrheit entfernt.

---

[1]) Hirn, Récherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur 1858, p. 1; ferner: Théorie mécanique de la chaleur 1865, 2. Aufl., I. Theil, S. 54 u. s. f. Eine eingehende Berichterstattung über die Reibungsversuche Hirn's glauben wir unterlassen zu können, da es uns scheint, als ob der zu denselben dienende Apparat keine grosse Genauigkeit zuliesse.

12. Die Erklärung der Reibung mit Hülfe der Hypothese von der Körperlichkeit der Wärme.

Die Entwickelung von Wärme, welche die Reibung begleitet, war für die Theorie von der Körperlichkeit der Wärme immer ein Stein des Anstosses, und es ist nicht ohne Interesse, die verschiedenen Hypothesen kennen zu lernen, die man aufgestellt hat, um Erfahrung und Theorie mit einander in Einklang zu bringen.

Die erste derselben rührt von Crawford her und ist von ihm in einer Erklärung der Versuche von Black und Wilke gegeben worden. Er sagt: „Jeder Körper ist eine Verbindung wägbarer Masse mit einer gewissen Menge von Wärme. Wenn man dem Körper seine gesammte Wärme entziehen könnte, so befände er sich auf dem absoluten Nullpunkte der Temperatur; wenn man ihm allmählich Wärme zuführt, so wird man allmählich seine Temperatur erhöhen. Nimmt man an, dass die specifische Wärme eines Körpers bei verschiedenen Temperaturen dieselbe sei, so wird die Absorption gleicher Wärmemengen die Temperatur eines Körpers um dieselbe Anzahl von Graden erhöhen und verschiedene Körper werden, um auf dieselbe Temperatur zu gelangen, Wärmemenge absorbiren, die ihren specifischen Wärmen proportional sind. Da nun meist bei der Reibung neben der Wärmeentwickelung eine Bildung von Feilstaub stattfindet, so ist Alles erklärt, wenn dieser Feilstaub eine geringere specifische Wärme, als der feste Körper besitzt. Die durch Reibung entwickelte Wärme ist alsdann die Differenz der Wärmemengen, die bei derselben Temperatur das Gewicht des Theiles des festen Körpers, der in Feilstaub verwandelt ist und dieser Feilstaub selbst, besitzt."

Rumford [1]) warf diese Erklärung durch das berühmte Experiment über den Haufen, welches er in der Kanonenbohrwerkstatt zu München anstellte.

Er wurde überrascht durch die Grösse der Wärmemenge, welche bei dem Bohren der Geschütze entwickelt wurde.

Behufs weiterer Untersuchungen construirte er einen Apparat, in welchem sich durch die Reibung einer Art von Meissel, der heftig gegen den Boden eines in Eisen gebohrten Cylinders gepresst wurde, Wärme entwickelte; er brachte hierdurch nach Verlauf von $2^1/_2$ Stunden eine Wassermasse von ungefähr 10 Liter zum Kochen. Die Menge des gebildeten Feilstaubes war ausserordentlich gering, derselbe besass ausserdem genau dieselbe specifische Wärme wie das Metall.

Lamé hat versucht, diese Thatsache durch eine eigenthümliche Hypothese mit der Theorie von der Materialität der Wärme in Uebereín-

[1]) An Inquiry concerning the Source of the Heat, which is excited by Friction. Phil. Transact. für das Jahr 1798, Bd. XVIII, S. 286.

stimmung zu bringen [1]). Er setzte voraus, dass die mit einem körperlichen Moleküle verbundene Wärmemenge zunähme, im Verhältniss als sein Abstand von der Oberfläche zunimmt, bis zu einer endlichen und sehr kleinen Tiefe, von welcher an sie constant würde. Der Feilstaub enthält alsdann absolut weniger Wärme, als das Metall, welches ihn liefert, da das Verhältniss des Gewichtes derjenigen Schichten, welche der Oberfläche benachbarter sind, zum Gesammtgewichte grösser ist.

Die Constanz der specifischen Wärme eines Metalles und seines Feilstaubes steht mit dieser Art die Erscheinungen anzusehen, nicht im Widerspruche, zumal wenn man ausserdem voraussetzt, dass die Zunahme der Wärme, die nöthig ist, um die Temperatur eines festen Theilchens um einen Grad zu erhöhen, unabhängig von seiner Lage und folglich von der absoluten Wärme ist, die es schon enthält und die mit dieser Stellung sich ändern kann.

Man kann so den Versuch Rumford's mit aller Strenge erklären; aber man kann auf diese Weise keineswegs dem Versuche Davy's [2]) gerecht werden. Davy zeigte nämlich, dass, wenn man zwei Eisstücke im Vacuum einer Luftpumpe bei einer Temperatur unter Null gegen einander reibt, dieselben dort rasch schmelzen; dabei entsteht Wasser, d. i. eine Flüssigkeit, deren specifische Wärme mehr als doppelt so gross, als die des festen Eises ist.

B. Umsetzung von Wärme in Arbeit.

13. Wir haben bisher eine Anzahl Beispiele betrachtet, in welchen die durch eine bewegende Kraft geleistete Arbeit lediglich die Temperaturerhöhung eines Systems von Körpern zum Aequivalent hatte; unter anderen Umständen kann man aber auch die entgegengesetzte Erscheinung beobachten, dass nämlich eine Arbeit hervorgebracht wird, welche ihrerseits lediglich das Aequivalent einer Temperaturerniedrigung ist. Im ersten Falle haben wir zwischen der mechanischen Erscheinung, die durch die Grösse der Arbeit gemessen wird, und der Wärmeerscheinung, die durch eine Wärmemenge charakterisirt wird, ein constantes Verhältniss gefunden; wir werden nun zeigen, dass im zweiten Fall zwischen denselben Erscheinungen, die auf dieselbe Weise definirt werden, dasselbe constante Verhältniss existirt. Um diesen Beweis zu führen, betrachten wir die beiden Reihen entgegengesetzt verlaufender Wärmeerscheinungen, die ein Körper nach einander zeigt, wenn er zuerst von der Temperatur t

---

[1]) Lamé, Cours de phys. de l'Ecole polytechnique, 2. Aufl., Bd. I, S. 484.

[2]) Davy, Elements of Chemical Philosophy S. 94. Zuerst veröffentlicht in: Contributions to Physical and Medical Knowledge principally from the West of England, collected by Thomas Beddoes, Bristol 1799.

zur Temperatur T übergeht, indem er irgend eine Reihe von Zwischenzuständen durchläuft, und hierauf dadurch von T auf t zurückkommt, dass er eine andere Folge von Zwischenzuständen annimmt, die mit der ersten nur im Anfangs- und Endzustande übereinstimmt, in der aber diese beiden ihre Stellen vertauscht haben.

14. Ueber Erscheinungen, die in den Dampfmaschinen stattfinden.

Wir wählen als Beispiel eine Dampfmaschine, die im Zustande gleichförmiger Bewegung angelangt ist, und betrachten die Veränderungen, die sich hier während eines Hin- und Herganges des Kolbens im Cylinder vollziehen. Man beobachtet eine zweifache Wärmeerscheinung:

1) Eine bestimmte Wassermasse wird dem Condensator bei der Temperatur t entnommen, in den Kessel übergeführt und in gesättigten Dampf von der Temperatur T verwandelt.

Gleichzeitig findet eine Temperaturerniedrigung der Verbrennungsproducte, der Heerdgase statt; diese Temperaturerniedrigung entspricht einer bestimmten angebbaren Wärmemenge.

2) Der gesättigte Dampf gelangt in den Cylinder, hebt den Kolben, dehnt sich aus, gelangt in den Condensator zurück und nimmt daselbst durch Einwirkung eines Stromes kalten Wassers von passender Stärke die constante Temperatur t wieder an.

In derselben Zeit findet eine Temperaturerhöhung eines Systemes von Körpern statt (kaltes Wasser, das in den Condensator gelangt, Umhüllungen des Dampfes), die auch einer bestimmten Wärmemenge entspricht.

Wenn man sich auf rein mechanischen Standpunkt stellt, so steht man vor einem Paradoxon; denn am Anfange und Ende der betrachteten Periode ist der gegenseitige Zustand der verschiedenen Theile des Systemes genau derselbe; die dem Condensator entnommene Wassermenge ist ihm ungeschmälert zurückgegeben worden, der Kolben ist wieder in seinem Ausgangspunkte angekommen und gleichzeitig ist eine äussere Arbeit geleistet worden. Das Princip der lebendigen Kräfte scheint also mangelhaft zu sein. Jeder Widerspruch verschwindet jedoch sofort von selbst, wenn man auch die Wärmeerscheinungen, welche stattgefunden haben, mit in Betracht zieht. Diese Erscheinungen sind nicht unter einander äquivalent. Die Erfahrung hat schon lange gelehrt, dass die Wärmemengen, die ihnen entsprechen, nicht gleich sind, und dass, um sich des gewöhnlichen Sprachgebrauches zu bedienen, die Wärmemenge, welche im ersten Theile des Vorganges absorbirt wird, grösser ist, als diejenige, welche im zweiten Theile entbunden worden ist.

Demnach kann der Zuwachs, den äussere Körper an Energie erfah-

ren haben, als Aequivalent der Differenz dieser Wärmemengen angesehen werden; man hat gefunden, dass diese beiden Grössen in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen, welches dem mechanischen Aequivalente der Wärme gleich ist.

Diese Thatsache ist durch die Versuche Hirn's nachgewiesen worden [1].

15. Versuche von Hirn.

Diese Versuche erstreckten sich auf Dampfmaschinen einer Baumwollspinnerei in der Umgegend von Colmar. Es waren eincylindrische Maschinen mit Condensator, die mit überhitztem Dampfe arbeiteten und bei denen man mit beliebiger Expansion arbeiten konnte. Die eine derselben machte meist 93, die andere meist 23 Kolbenstösse in der Minute.

Obgleich die Genauigkeit solcher im grössten Maassstabe angestellter Versuche nicht sehr gross sein konnte, so sind dieselben doch von ausserordentlicher Bedeutung in Folge des Interesses, das man hat, die Erscheinungen kennen zu lernen, die in Dampfmaschinen unter Umständen stattfinden, unter denen diese Maschinen täglich in der Industrie thätig sind, und nicht unter Umständen, welche die mehr oder weniger beschränkte Experimentirmethode der physikalischen Laboratoriumsversuche bieten kann.

Die Versuche Hirn's umfassen drei verschiedene Bestimmungen: Die Ermittelung zweier Wärmeerscheinungen, die in der Maschine stattfinden und nicht einander äquivalent sind, und die Messungen der von dem Dampfe geleisteten Arbeit.

Die Versuche Regnault's geben unmittelbar mit grosser Genauigkeit die Wärmemenge an, welche Wasser von t Grad absorbirt, um sich in Dampf von T Graden umzusetzen.

Bezeichnet man mit m die Wassermenge, die man bei einem regelmässigen Gange der Maschine für jeden Kolbenstoss nothwendiger Weise in den Kessel einführen muss, so ist diese Wärmemenge gleich:

$$m \,.\, [606{,}5 + 0{,}305 \,.\, (T - t)].$$

Hierzu kommt aber noch eine andere Wärmemenge q', welche davon herrührt, dass der Dampf bei constantem Drucke von T auf T' überhitzt worden ist.

Es ist angenähert:

$$q' = m \,.\, c_p \,.\, (T' - T),$$

wenn man mit c_p die specifische Wärme des Wasserdampfes zwischen T' und T bezeichnet. Hirn macht wiederholt darauf aufmerksam, dass

[1] Hirn, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur, Colmar, 1858, S. 20. Man sehe auch desselben Verfassers: Théorie mécanique de la chaleur, 2. Aufl., 1. Theil, S. 35.

diese Ueberhitzung nöthig sei, wenn nicht mechanisch aus dem Kessel mit fortgerissene Wassertheile jede Temperaturbestimmung vereiteln sollen. Die Ermittelung der Wärmemenge, die der Rückkehr des Dampfes in den flüssigen Zustand entspricht, ist schwieriger.

Könnte man die Mittheilung der Wärme an die festen Theile der Maschine vermeiden, so würde die einzige Erscheinung, die man zu betrachten hätte, die Temperaturerhöhung des Wassers des Condensators sein.

Es würde genügen, alsdann die Menge kalten Wassers zu bestimmen, die man in einer gegebenen Zeit in den Condensator einführen müsste, um die Temperatur in demselben constant zu erhalten. Nehmen wir an, dass diese Bedingungen erfüllt wären und setzten voraus, dass während der Kolben einmal auf- und niedergeht, man dem Condensator eine Wassermenge W von θ Grad zuführen müsste, damit seine Temperatur constant und gleich t^0 bliebe. Diese Wassermenge würde dem Condensator eine Wärmemenge $W\,.\,(t - \theta)$ entziehen, die genau gleich der Wärmemenge ist, welche der zweiten Transformation entspricht. Es genügt, um den Werth von W zu bestimmen, einen Apparat von constantem und bekanntem Ausflusse herzustellen, den man so lange regulirt, bis die Temperatur t absolut unveränderlich geworden ist.

Aber $W\,.\,(t - \theta)$ stellt nicht den ganzen Betrag der abgegebenen Wärme dar. Die Röhren, die dazu dienen, den Dampf nach dem Condensator zu leiten, erhitzen sich auch mehr oder weniger und strahlen gegen äussere Körper Wärme aus; hierdurch werden Correctionen bedingt, denen man nothwendiger Weise Rechnung tragen muss.

Stellen wir durch R die Wärmemenge dar, die dieser Summe störender Einflüsse entspricht, so wird die der zweiten Wärmeerscheinung entsprechende Wärmemenge folgende Grösse haben:

$$W\,.\,(t - \theta) + R.$$

Hirn hat sich bemüht, diese Correction R so klein als nur irgend möglich zu machen; er hat jedoch davon abgesehen, ihre Grösse selbst zu bestimmen.

Es bleibt nun nur noch übrig, die durch den Dampf geleistete Arbeit zu bestimmen. Diese Arbeit besteht aus Theilen, deren experimentelle Ermittelung nicht gleich leicht ist; ohne Schwierigkeit kann man den nützlichen Effect der Maschine messen; dagegen ist es nicht leicht, die durch die Reibung absorbirte Arbeit und die durch die Erschütterungen verschiedener Theile der Maschine consumirten Arbeitsbeträge zu bestimmen.

Man kann aber leicht die totale Arbeit der Maschine auf theoretischem Wege bestimmen, wenn man die Dampfspannung in jedem Punkte des Weges des Kolbens kennt.

Sei P der Druck des Dampfes, H der Weg des Kolbens, s seine Oberfläche, so ist die Arbeit des Dampfes während der aufsteigenden Periode des Kolbens:

$$\int_0^H P \, . \, s \, . \, dt.$$

Während der absteigenden Periode oder dem Rückgange des Kolbens übt der Dampf auf die Basis des Kolbens einen Druck p aus und leistet eine Arbeit

$$-\int_0^H p \, . \, s \, . \, dt.$$

Die gesammte während eines vollständigen Hin- und Herganges geleistete Arbeit ist also:

$$\int_0^H (P - p) \, s \, . \, dt.$$

P und p sind die Werthe des Druckes, welche zwei identischen Stellungen des Kolbens entsprechen, der eine gilt während des Aufsteigens, der andere während des Absteigens für dieselbe Stelle des Kolbenweges. Um in jedem Augenblicke den Druck des Dampfes im Cylinder zu bestimmen, bediente sich Hirn jenes kleinen, geistreichen Apparates, der unter dem Namen des Watt'schen Indicators bekannt ist [1]). Es ist bekannt, dass dieser Apparat wesentlich aus einem kleinen Cylinder besteht, den man auf eine Oeffnung des Cylinderdeckels der Dampfmaschine aufschraubt. Derselbe enthält in seinem Inneren einen sehr beweglichen Kolben, über dem sich eine Drahtfeder befindet, welche unaufhörlich das Gleichgewicht mit dem Dampfdrucke herstellt. Die Stange des Indicatorkolbens trägt einen Stift, dessen Spitze sanft gegen die Oberfläche einer cylindrischen Trommel drückt, auf welche Papier gespannt ist und die durch die Maschine selbst in eine kreisförmige, hin und her schwingende Bewegung versetzt wird. Der Stift zeichnet auf dem Papierblatte, welches die Trommel bedeckt, eine geschlossene Curve, deren Ordinaten den Dampfdruck kennen lehren und deren Abscissen die Punkte des Weges angeben, an denen dieser Druck stattgefunden hat. Man graduirt zuvor das Instrument auf empirischem Wege, indem man bestimmt, um wie viel ein Druck von 1, 2, 3 Atmosphären, der auf den kleinen Kolben wirkt, den Stift vorwärts gehen macht.

16. Ergebnisse der Versuche Hirn's.

Durch dieses Verfahren gelang es Hirn unter Anwendung von Vorsichtsmaassregeln, die man in der Original-Abhandlung selbst kennen lernen mag, in überzeugender Weise die Proportionalität zwischen

---

[1]) Man sehe die Zeichnung und Beschreibung des Indicators in den vorhergehenden Vorlesungen, S. 17, Fig. 1.

der bei dem Gange einer Maschine entwickelten Arbeit und der verlorengegangenen Wärme nachzuweisen.

Die Versuche Hirn's sind äusserst zahlreich, aber eine ganze Gruppe derselben muss verworfen werden; es sind die Versuche, die sich auf den Fall beziehen, dass die Maschine ohne Expansion arbeitete.

In diesem Falle gelangte der Kolben am Ende seines Laufes mit einer beträchtlichen Geschwindigkeit an; es fand daher ein Stoss und folglich eine Zerstreuung von lebendiger Kraft statt, die zu bestimmen unmöglich war. Die hieraus entspringende Ungenauigkeit ging so weit, dass der Dampf bei seiner Condensation scheinbar mehr Wärme abgab, als er bei seiner Bildung aufgenommen hatte; das aber steht in sichtlichem Widerspruche zu Allem, was man von diesen Maschinen weiss. Die Versuche über Maschinen mit Expansion liefern dagegen eine Reihe genügend übereinstimmender Werthe. Diese Versuche, neun an der Zahl, führen, genau berechnet, auf folgende Werthe des mechanischen Aequivalentes der Wärme:

310, 355, 408, 368, 453, 398, 606, 299, 387.

Diese Zahlwerthe, deren Mittel 398 ist, sind die, welche man in der Tafel D. der Abhandlung: „Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur“ findet, d. i. in jener bekannten Arbeit, welche Hirn der physikalischen Gesellschaft in Berlin als Preisschrift vorgelegt hat. Die Zahl 413, die man einige Male als Ergebniss der Hirn'schen Versuche angeführt hat, wurde von Clausius erhalten und in seinem Berichte [1]) über vorstehende Abhandlung aufgeführt, als Hirn nur einen Theil der auf seine Versuche bezüglichen Zahlwerthe veröffentlicht hatte. Macht man aber Gebrauch von alle den Angaben, welche seitdem veröffentlicht worden sind, so findet man die Zahlen, die wir angegeben haben.

Die Zahl 398 weicht von dem wahrscheinlichen Werthe 425 um ungefähr $^1/_{16}$ oder etwas mehr als 6 Procent ab, aber diese beträchtliche Differenz braucht nicht in Staunen zu versetzen, da einzelne Zahlen, wie 299 und 606, sich um 50 Proc. von der Wahrheit entfernen. Wenn man indessen die Schwierigkeit der ganzen Aufgabe berücksichtigt und das Interesse ins Auge fasst, welches sich an die Untersuchung des mächtigsten und in der Industrie meist verwendeten Motors knüpft, so kann man nicht verkennen, dass die Versuche Hirn's eine beträchtliche Wichtigkeit haben und dass sie als eine bemerkenswerthe und dankenswerthe Bestätigung für das Princip der Aequivalenz zwischen Wärme und Arbeit angesehen werden müssen.

---

[1]) Fortschritte der Physik, 1855, Bd. XI, S. 21.

17. Umsetzung von Wärme in Arbeit durch Vermittelung von Gasen.

In der Dampfmaschine vollzieht sich die Umsetzung der Wärme in Arbeit durch das Zwischenmittel einer bestimmten Wassermasse, die eine Reihe von Veränderungen erleidet und in ihren Anfangszustand zurückgeführt wird, ohne dass die Wärmeerscheinungen, die hierbei stattfinden, einander äquivalent sind. Die Gase sind für solche Umformungen ebenso geeignet, und ihre Untersuchung von diesem Gesichtspunkte aus ist um so interessanter, als für eine Gruppe derselben, nämlich für die vollkommenen Gase, alle Elemente mit grosser Genauigkeit bekannt sind, die zur Berechnung der Wärmemengen nöthig sind, welche bei verschiedenen Arten von Zustandsänderungen vorkommen. Man kann aus diesen Untersuchungen einen Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes ableiten, der viel genauer ist, als die oben gefundenen Werthe, und der um so mehr Vertrauen besitzen wird, da die zu seiner Bestimmung nöthigen Elemente durch Untersuchungen gegeben sind, die schon viel früher gemacht wurden, ehe man an ihre Anwendung in der mechanischen Wärmetheorie dachte, und die daher den Gedanken an den Einfluss einer vorhandenen theoretischen Voreingenommenheit im Voraus beseitigen.

18. Zu der Gleichung:

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t),$$

welche die vollkommenen Gase definirt, gestatten die calorimetrischen Versuche noch folgende Gesetze hinzuzufügen:

1. Die specifische Wärme unter constantem Drucke ist unabhängig von Temperatur und Druck.

Dieses Gesetz ist von Regnault[1]) für Luft und für Wasserstoff mit Sicherheit nachgewiesen worden. Für Kohlensäure stimmt dasselbe nicht eben so gut, aber die Uebereinstimmung der Versuche ermächtigt uns vollkommen, das Gesetz als gültig für das Gas anzusehen, das wir ein vollkommenes Gas nennen; es ist dies bekanntlich ein Grenzfall, dem alle Gase bei gehöriger Verdünnung sich beliebig nähern.

2. Die specifische Wärme unter constantem Volumen ist ebenfalls unabhängig von der Temperatur und vom Druck.

[1]) Regnault, Chaleur spécifique des fluides élastiques; Mémoires de l'Académie des sciences, Bd. XXVI, S. 298. Für atmosphärische Luft ergab sich z. B. für eine Temperaturerhöhung

von -30° bis $+10^\circ$ $c_p = 0{,}2377$
„ 0^0 „ $+100^0$ $c_p = 0{,}2374$
„ 0° „ $+200^0$ $c_p = 0{,}2375$

Dieses zweite Gesetz folgt eines Theiles aus den Versuchen Dulong's[1]) über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles; dieselben führen dazu, für alle vollkommenen Gase dasselbe Verhältniss zwischen der specifischen Wärme bei constantem Drucke und bei constantem Volumen anzunehmen; anderentheils folgt dieses zweite Gesetz aus den Versuchen, welche nach der Methode von Clément und Desormes [2]), von Gay-Lussac und Welter[3]), von Masson[4]) und von Röntgen[5]) angestellt worden sind, um den Werth dieses Verhältnisses zwischen möglichst ausgedehnten Temperatur- und Druckgrenzen zu bestimmen. Diese Versuche sind weder von der Genauigkeit, noch von der Allgemeinheit, wie diejenigen Regnault's über die specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke; aber man kann aus denselben die Ueberzeugung gewinnen, dass das vorhin ausgesprochene Gesetz wenigstens für vollkommene Gase streng richtig sei und für permanente Gase angenäherte Gültigkeit habe.

19. Wir wollen also annehmen, dass diese Gesetze experimentell bewiesen seien, und betrachten nun eine beliebige Aenderung, welche die Gewichtseinheit eines Gases erleidet. Die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um diese Veränderung herbeizuführen, beträgt[6]), wenn man das Volumen v der Gewichtseinheit und die Temperatur t zu unabhängigen Veränderlichen wählt:

$$\int (l \,.\, dv + c_v \,.\, dt).$$

Dieser Ausdruck lässt sich im Allgemeinen so lange nicht integriren, als man nicht die Beziehungen kennt, die in jedem Augenblicke zwischen v und t bestehen. Im vorliegenden Falle ist, nach dem, was wir eben bemerkt haben, die specifische Wärme, bei constantem Volumen c_v, constant. Wenn man mit θ die von dem Gase erlittene Temperaturänderung bezeichnet, so ist unmittelbar:

$$\int (l \,.\, dv + c_v \,.\, dt) = c_v \,.\, \theta + \int l \,.\, dv.$$

Das Integral, welches das zweite Glied bildet, kann eine bemerkenswerthe Gestalt annehmen.

Wir haben vorher (I, C, 52, S. 182) bewiesen, dass:

$$c_p = c_v + l \,.\, \frac{\partial v}{\partial t}$$

---

1) Annales de Chimie et de Physique, 2. Serie, Bd. XII, S. 113.
2) Journal de Physique, Bd. 99, S. 333, November 1819.
3) Annales de Chim. et de Phys., 2. Serie, Bd. 20, S. 266.
4) Annales de Chim. et de Phys., 3. Serie, Bd. 53, S. 265.
5) Pogg. Ann., Bd. 141, S. 552.
6) Man sehe Abschnitt I, C, §. 49, S. 179.

ist. Da nun

$$v = \frac{p_0 \cdot v_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)}{p},$$

so ist folglich:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{p}.$$

Man hat mithin:

$$l = \frac{c_p - c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot p$$

und folglich:

$$\int l \cdot dv = \frac{c_p - c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot \int p \cdot dv.$$

Wenn man also Q die Wärmemenge nennt, welche nöthig ist, um die besprochene Zustandsänderung [1]) herbeizuführen, so erhält man für dieselbe die Formel:

$$Q = c_v \cdot \theta + \frac{c_p - c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot \int p \cdot dv.$$

Dieser Ausdruck lehrt, dass die Wärmemenge, welche aufgewendet werden muss, um eine beliebige Aenderung des Zustandes des Gases hervorzubringen, aus zwei Theilen besteht. Der eine Theil ist die Wärmemenge, welche nöthig ist, damit sich die Temperatur des Gases um θ ändert, während das Volumen des Gases constant bleibt, der andere Theil ist das Product der Grösse $\frac{c_p - c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}$ mit dem Integral $\int p \cdot dv$. Der erste hängt nur von dem Anfangs- und Endzustande ab, der zweite von den Zwischenzuständen.

Das Integral $\int p \cdot dv$ hat eine leicht angebbare Bedeutung; es stellt die Arbeit dar, welche die elastische Kraft des Gases geleistet hat.

Betrachten wir nämlich auf der willkürlichen Oberfläche, welche das Volumen des Gases begrenzt, ein beliebiges, unendlich kleines Flächenelement $d^2\sigma$, so ist, wenn p den Druck auf die Flächeneinheit bezeichnet, $p \cdot d^2\sigma$ der Druck, den dieses Element auf äussere Körper ausübt, und die elementare Arbeit dieses Druckes, welche einer unendlich kleinen Aenderung entspricht, besitzt den Werth $p \cdot d^2\sigma \cdot h$, wenn h die unendlich kleine Verschiebung bedeutet, welche das Flächenelement $d^2\sigma$ parallel zu sich selbst durch den Druck p erlitten hat. Die totale elementare Arbeit wird demnach ausgedrückt durch:

$$p \cdot \int d^2\sigma \cdot h.$$

---

[1]) Wenn wir Druck, Volumen oder Temperatur eines Körpers ändern, so nennen wir dies eine Aenderung des Zustandes, kurz eine Zustandsänderung des Körpers.

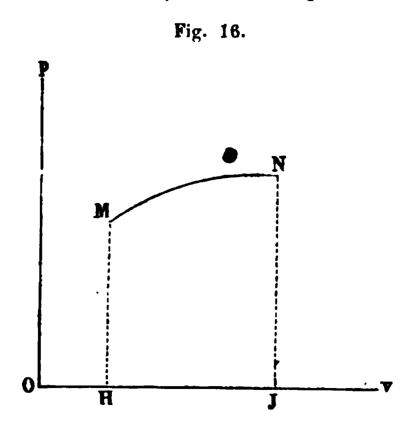
Es ist jedoch ersichtlich, dass $\int d^2\sigma \,.\, h$ nichts Anderes ist, als die unendlich kleine Aenderung des Volumens des Gases, mithin

$$p \,.\int d^2\sigma \,.\, h = p \,.\, dv.$$

$\int p \,.\, dv$ stellt also die Summe der elementaren Arbeiten dar, welche von der elastischen Kraft des Gases geleistet wird. Man kann den Werth dieses Integrals geometrisch darstellen, indem man, um den Zustand des betrachteten Körpers zu charakterisiren, von der graphischen Darstellungsweise Gebrauch macht, die zuerst von Clapeyron in seinem Commentare zu dem Werke: Réflexions sur la puissance motrice du feu von Sadi Carnot [1]) angewendet worden ist und jetzt allseitig benutzt wird.

20. Wir wählen als unabhängige Veränderliche das Volumen der Gewichtseinheit v und den Druck p und nehmen die erste dieser beiden Veränderlichen zur Abscisse, die andere als Ordinate desselben Punktes in einem rechtwinkligen, ebenen Coordinatensysteme. Durch die Lage des Punktes M (man sehe Figur 16), kann man den Zustand des Körpers als bestimmt ansehen, die Linie, welche die Aenderung der Stellung desselben bezeichnet, lehrt die Reihe von Zwischenzuständen kennen, welche der Körper durchläuft. Es möge MN die Curve sein, durch welche eine beliebige endliche Aenderung des Zustandes des Körpers dargestellt wird; dann ist ersichtlich, dass $\int p \,.\, dv$ gleich der Fläche ist, welche zwischen der Curve MN, der Axe der Volumina HJ und den beiden äussersten Ordinaten MH und NJ liegt. Denn zerlegt man diese Fläche durch parallele Linien zur Druckaxe Op in unendlich kleine Elemente, so hat jedes dieser Elemente genau den Flächeninhalt $p \,.\, dv$. Wenn die Curve von dem Punkte, der den Zustand des Körpers darstellt, im Sinne von M zu N durchlaufen worden ist, so sind alle Elemente des Integrals $\int p \,.\, dv$ positiv, ist dieselbe im entgegengesetzten Sinne von N nach M durchlaufen, so sind dieselben dagegen negativ; so dass, wenn

Fig. 16.



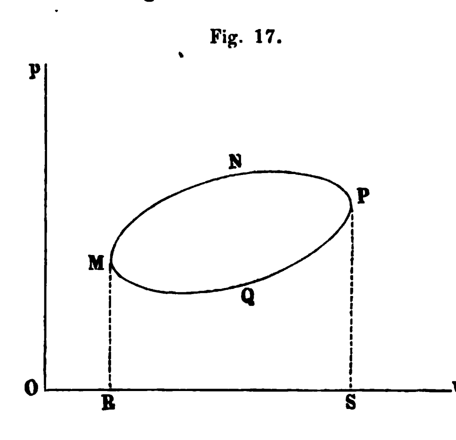
[1]) Journal de l'Ecole polytechnique, Bd. XIV.

ein Körper allmählich den beiden Reihen von Zustandsänderungen, die eine MN, die andere NM unterworfen würde, die geleistete totale Arbeit schliesslich absolut Null sein würde.

Wir wollen diese Betrachtungsweise jetzt auf den Fall anwenden, dass ein Gas einen beliebigen Kreislauf von Aenderungen erfährt, durch welche es in seinen Anfangszustand zurückgeführt wird.

Die Curve, welche der Punkt beschreibt, der den Zustand des Körpers darstellt, wird dann eine geschlossene Curve sein, wie z. B. $MNPQ$ (Figur 17); dieselbe mag z. B. in dem Sinne durchlaufen werden, den die Reihenfolge der Buchstaben andeutet.

Fig. 17.



Die von der elastischen Kraft des Gases geleistete Arbeit setzt sich aus zwei Theilen mit entgegengesetztem Vorzeichen zusammen, einem positiven Antheile, welcher gleich der Fläche $RMNPS$ ist, und einem negativen Antheile, welcher durch die Fläche $SPQMR$ dargestellt wird. Die algebraische Summe dieser beiden Grössen oder die Fläche $MNPQ$ stellt also die schliesslich von der elastischen Kraft des Gases geleistete Arbeit dar; sie drückt die Energie aus, welche äusseren Körpern mitgetheilt worden ist, sie bezeichnet die geleistete „äussere Arbeit“.

Betrachten wir jetzt die Wärmemenge, die man einem Gase zuführen muss, um die vorausgesetzte Reihe von Aenderungen zu durchlaufen, so finden wir, dass dieselbe in einem bemerkenswerthen Verhältnisse zur geleisteten Arbeit steht.

Diese Wärmemenge wurde, wie wir vorhin sahen, durch die Formel ausgedrückt:

$$Q = c_v \,.\, \theta + \frac{c_p - c_v}{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0} \cdot \int p \,.\, dv.$$

Hierin muss man $\theta = 0$ machen, da Anfangs- und Endzustand des Gases, also auch Anfangs- und Endtemperatur desselben, einander gleich sind. Dies ergiebt:

$$Q = \frac{c_p - c_v}{\alpha \,.\, p_0 \, v_0} \int p \,.\, dv.$$

Diese Formel zeigt uns, dass wenn eine Wärmeerscheinung stattfindet, in welcher eine gegebene Wärmemenge verbraucht wird, das Gas

einen Cyclus von Veränderungen durchlaufen kann, in welchem der Wärmeeffect und die Arbeit der Molekularkräfte Null ist, in welchem aber eine Summe von äusserer Arbeit entwickelt wird, welche für ein gegebenes Gas mit der entsprechenden absorbirten Wärmemenge in einem constantem Verhältnisse steht, welches gleich $\frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p - c_v}$ ist. Wir finden also im Ausdrucke $\frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p - c_v}$ einen neuen Werth des mechanischen Aequivalents der Wärme.

Wir wollen uns jetzt dazu wenden, dasselbe numerisch zu bestimmen.

21. Wir kennen die Constanten, durch welche die physikalischen Eigenschaften der vollkommenen Gase definirt werden, zwar nicht, aber wir kennen die Werthe dieser Grössen für eine grössere Zahl permanenter Gase, die diesem vollkommenen Zustande sehr nahe kommen. Wenn man für diese die Berechnung des Ausdruckes $\frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p - c_v}$ ausführt und die von Regnault gefundenen Werthe einsetzt, so findet man folgende Zahlen:

	J
für Luft	426,0
für Sauerstoff	425,7
für Stickstoff	431,3
für Wasserstoff	425,3

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen unter einander und mit der Grösse 425, die als wahrscheinlichster Werth aus den Versuchen Joule's abgeleitet worden ist, ist sehr beachtenswerth.

Der wahrscheinlichste Werth des mechanischen Aequivalents der Wärme, auf den sie führen, ist die Zahl 425,3, die sich auf den Wasserstoff bezieht. Der Wasserstoff scheint nämlich unter allen Gasen dem idealen Zustande vollkommener Gase am nächsten zu kommen.

Wenn man versucht, diese vorstehenden Betrachtungen auf Gase anzuwenden, die nicht permanent sind, so findet man Zahlen, deren Werth mit den vorstehenden nicht sehr übereinstimmen[1]). Man hat hieraus einige Male den Schluss gezogen, dass es ebenso viele mechanische Aequivalente der Wärme geben müsse, als es verschiedene Gase gäbe. Diese Schlussfolgerung ist das Ergebniss eines doppelten Irrthums.

1. Wenn z. B. eine solche Rechnung für Kohlensäure eine Zahl giebt, die sich wesentlich von den vorhergehenden entfernt, so rührt dies davon her, dass die Voraussetzungen, die wir im Verlaufe der Rechnung gemacht haben, bei diesem Gase nicht erfüllt sind. Wir haben z. B. voraus-

[1]) Man sehe z. B. Anmerkung 12, S. 100.

gesetzt, dass c_p und c_v constant seien, d. h. unabhängig von Temperatur und Druck; die specifische Wärme der Kohlensäure aber ändert sich mit der Temperatur um ebensoviel und mehr, als die mancher Flüssigkeiten.

2. Der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft giebt den Werth einzelner Elemente, die in den Ausdruck des mechanischen Wärmeäquivalentes eingehen, nur mit einer gewissen Annäherung.

Der Ausdehnungscoefficient, die Dichte, die specifische Wärme unter constantem Drucke sind von Regnault mit sehr grosser Genauigkeit bestimmt worden; man kann sich vielleicht für das Tausendstel ihres Werthes verbürgen.

Wesentlich anders verhält es sich jedoch mit der specifischen Wärme bei constantem Volumen, und es lässt sich leicht zeigen, dass eine kleine Aenderung im Werthe dieser Grösse einen erheblichen Einfluss auf den berechneten Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes hat.

Bezeichnet man nämlich mit J den Werth dieses Aequivalents, so hat man:

$$J = \frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p - c_v} = \frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p \cdot \left(1 - \frac{c_v}{c_p}\right)}$$

und wenn man $\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$ setzt:

$$J = \frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p \cdot \left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right)}.$$

Hieraus ergiebt sich, wenn man J als Function von $\varkappa$ ansieht, und das Differential hiervon bildet:

$$\Delta J = -\frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p} \cdot \frac{\Delta \varkappa}{\varkappa^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right)^2} = -\frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p \cdot \left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right)} \cdot \frac{\Delta \varkappa}{\varkappa^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right)}$$

oder:

$$\Delta J = -J \cdot \frac{\Delta \varkappa}{\varkappa \cdot (\varkappa - 1)}.$$

Wendet man diese Formel z. B. auf den Fall des Stickstoffes an, und setzt für J den Werth 425 und $\varkappa = 1{,}403$, so findet man:

$$\Delta J = -752 \cdot \Delta \varkappa.$$

Um eine Aenderung $\Delta J = -6$ zu erhalten, was für den Werth des mechanischen Wärmeäquivalents 425 anstatt 431 ergeben würde, genügt es für $\varkappa$ eine Aenderung gleich 0,008 vorzunehmen; das Verhältniss $\varkappa$ der specifischen Wärmen bei constantem Drucke und constantem Volumen ist für kein Gas mit einer sehr grossen Genauigkeit bestimmt, man wird in den meisten Fällen die Unsicherheit von $\varkappa$ auf $\pm$ 0,05 veranschlagen können.

Die Laplace'sche Formel, mit deren Hülfe man die Grösse $\varkappa$ gewöhnlich bestimmt, wenn man die Geschwindigkeit des Schalles kennt, ist unter einigen Annahmen erhalten, denen die thatsächlichen Verhältnisse nur unvollkommen genügen können. Es wird z. B. die durch die Zusammendrückung einer unendlich kleinen Schicht des schallfortpflanzenden Mittels entbundene Wärme sich theilweise benachbarten Schichten mittheilen; die Theorie setzt dagegen voraus, dass diese entwickelte Wärmemenge ganz verwendet werde, um die Temperatur der betrachteten Schicht zu erhöhen. Anderentheils gestatten die von Masson nach der Methode von Clément und Desormes angestellten Versuche nicht einmal die zweite Decimale von $\varkappa$ sicher zu stellen. Höchstens die neuesten Versuche dieser Art von Röntgen können auf etwas grössere Zuverlässigkeit Anspruch machen. Man muss deshalb die kleine Differenz der Zahlen 425 und 432 als vollkommen unerheblich betrachten und man kann in der Uebereinstimmung der angeführten Zahlen, wenn man die Unsicherheit berücksichtigt, die noch auf der Bestimmung einiger Grössen ruht [1]), eine bemerkenswerthe Bestätigung der Resultate erkennen, die uns das Studium der Reibung und der Dampfmaschine ergeben hat.

C. Aequivalenz von Wärme und Energie.

22. Schlussfolgerungen aus den vorhergehenden Untersuchungen.

Die Untersuchung der eben besprochenen verschiedenen Arten von Erscheinungen führt uns auf folgende Schlussfolgerungen:

1. Unter verschiedenen Verhältnissen kann die kinetische Energie [2]) eines Systems von Körpern Veränderungen erleiden; dann findet stets gleichzeitig eine Wärmeerscheinung statt, die nicht eine andere Wärmeerscheinung von entgegengesetztem Vorzeichen zum Aequivalente hat.

2. Die Aenderung der Energie ist bei jeder Art von Erscheinungen, durch welche sich dieselbe manifestirt, proportional der Wärmemenge, welche in der Wärmeerscheinung entwickelt wird.

---

[1]) In der Berechnung des Ausdrucks $\frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p - c_v}$ hat man für $\varkappa$ oder $\frac{c_p}{c_v}$ folgende Werthe angenommen:

Luft	1,4078	(Moll und van Beck, Pogg. Ann. Bd. 5, S. 351),
Sauerstoff	1,3998	(van Rees, De celeritate soni Trajecti ad Rhenum 1819),
Stickstoff	1,4028	(van Rees, De celeritate soni Trajecti ad Rhenum 1819),
Wasserstoff	1,4127	(Dulong, Ann. de Chim. 2, Bd. XLI, S. 113).

Röntgen findet für Luft $\varkappa = 1{,}405$, für Kohlensäure 1,305, über andere Gase hat er keine Versuche angestellt. (Pogg. Ann. Bd. 141, S. 552).

[2]) Man sehe den Begriff und Eintheilung der Energie S. 158.

3) Bei vollständig verschiedenen Arten von Erscheinungen ist der Werth des Proportionalitätsverhältnisses derselbe und sehr nahe gleich 425.

Man wird naturgemäss darauf geführt, diese Schlussfolgerung auf alle Fälle auszudehnen und es für ein allgemeines Naturgesetz zu halten, dass es möglich ist, die Energie eines Systems unter der Bedingung zu verändern, dass gleichzeitig eine Wärmeerscheinung stattfindet.

Und man kann durch einen indirecten Beweis zeigen, dass wenn man diese Möglichkeit als richtig voraussetzt, in allen Fällen dasselbe Verhältniss zwischen der Aenderung der Energie und der den Wärmeerscheinungen entsprechenden Wärmemenge bestehen muss.

23. Unveränderlichkeit des mechanischen Aequivalentes der Wärme.

Um diesen Nachweis zu führen, ahmen wir die Betrachtungsweise nach, durch welche Sadi Carnot [1]) gezeigt hat, dass zwischen den mechanischen Erscheinungen und den Wärmevorgängen, die in einer durch das Feuer getriebenen Maschine stattfinden, nothwendig ein constantes Verhältniss bestehen müsse, wenn man voraussetzt, dass kein Perpetuum mobile möglich sei. Freilich ging er gleichzeitig von der irrigen Annahme aus, dass die Wärme etwas Körperliches sei.

Wir vergleichen zwei beliebige Erscheinungen, in denen sich entgegengesetzte Umsetzungen vollziehen. Wir wollen z. B. annehmen, es sei ein dem Joule'schen ähnlicher Reibungsapparat, in dem sich Arbeit in Wärme umsetzt, mit einer Dampfmaschine verbunden, in welcher Wärme verschwindet, während Arbeit entwickelt wird. J sei der Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes, welcher in diesem Reibungsapparate gültig ist. Alsdann wird eine Arbeit L der Kräfte, die ihn in Bewegung versetzen, eine Temperaturänderung veranlassen, die einer solchen Wärmemenge Q entspricht, dass die Gleichung gilt:

$$L = J \,.\, Q.$$

Verwenden wir nun die gesammte entwickelte Wärmemenge Q, um die Dampfmaschine in Gang zu setzen, so wird sich daraus eine Arbeit ergeben, die von L verschieden ist, wenn der Werth des mechanischen Aequivalents in der Maschine nicht gleich J ist. Ist z. B. der Werth des mechanischen Aequivalents der Wärme in der Dampfmaschine kleiner als J, so wird die entwickelte Arbeit nicht wieder L, sondern $L \,.\, (1 - h)$ sein.

Wir setzen nun voraus, dass diese Arbeitsmenge lediglich verwendet werde, um im Schwungrade der Maschine ein Anwachsen der Energie um $L \,.\, (1 - h)$ hervorzubringen.

---

[1]) Sadi Carnot, Réflexions sur la puissance motrice du feu, S. 20.

Bei einer folgenden Operation kann diese Zunahme der Energie von uns benutzt werden, um von Neuem den Reibungsapparat in Thätigkeit zu setzen und in demselben eine Wärmemenge Q' zu produciren, die bestimmt ist durch:

$$L \,.\, (1 - h) = J \,.\, Q'.$$

Die Grösse Q' ist sichtlich kleiner als Q. Wenn man dieselbe nun wiederum benutzte, um ein zweites Mal die Dampfmaschine in Gang zu bringen, so würde durch dieselbe ein Anwachsen der Energie im Schwungrade um x bedingt werden und dieses x würde sich aus der Gleichung bestimmen:

$$\frac{x}{Q'} = \frac{L \,.\, (1 - h)}{Q},$$

aus der sich ergiebt:

$$x = L \,.\, (1 - h)^2.$$

Wiederholt man diese Reihe von Operationen beliebig oft, so würde man dazu gelangen, dass die Zunahme der Energie auf $(1 - h)^m$ reducirt wäre.

Man kann aber auch die Dampfmaschine und den Reibungsapparat zusammen als ein einziges System von Körpern betrachten, dessen Thätigkeit sich im vorliegenden Falle in m Periode theilen lässt.

Wenn man die Sache in dieser Weise ansieht, so steht man vor einem Resultate, welches mit den Gesetzen der Mechanik vollkommen unvereinbar ist. Man fände nämlich, dass die Energie eines Systemes sich ins Unbestimmte vermindern könne, während der physikalische Zustand der Körper, welche dieses System bilden, am Anfange und Ende jeder Periode absolut derselbe wäre.

Die Annahme, dass es ein ähnliches System gäbe, welches von selbst dem Ruhezustande zustrebt, ohne dass sich in seiner Zusammensetzung irgend eine physikalische Aenderung vollzieht, steht mit dem Grundsatze von der Trägheit der Masse sichtlich im Widerspruch.

Nicht minder würden wir auf einen ähnlichen Widerspruch mit bekannten Naturgesetzen gestossen sein, wenn wir vorausgesetzt hätten, dass der Werth J des mechanischen Wärmeäquivalentes in der Dampfmaschine grösser gewesen wäre. Durch diese Annahme würden wir zu der Consequenz geführt worden sein, dass die Energie eines Systemes von Körpern, die nur gegenseitigen Wirkungen unterworfen gewesen wären, über alle Grenzen wachsen könne, d. h. dass man ein Perpetuum mobile construiren könne, was doch unmöglich ist.

Man muss demnach aus dem Vorhergehenden den Schluss ziehen, dass in allen Arten von Vorgängen dasselbe Verhältniss zwischen Arbeit und einer dieser äquivalenten Wärmemenge besteht, und dass dieses Verhältniss $J = 425$ beträgt.

24. Theoretische Betrachtungen über die strahlende Wärme.

Die heut zu Tage ganz allgemein angenommenen theoretischen Ansichten über die Fortpflanzung der strahlenden Wärme bestätigen ebenfalls die Identität von Wärmemengen mit Mengen von Energie; wenn es bis jetzt noch nicht gelungen ist, dieselbe numerisch zu bestätigen, so liegt dies lediglich an den experimentellen Schwierigkeiten einer solchen Untersuchung.

Die strahlende Wärme wird bekanntlich durch die Schwingungen eines Fluidums hervorgebracht, welches im ganzen Raume verbreitet ist und welches den Namen Aether führt [1]).

Diese Schwingungen pflanzen sich durch Longitudinalwellen fort und können sich den wägbaren Molekülen mittheilen, welche nach dieser Hypothese selbst mit schwingenden Bewegungen begabt sind, deren lebendige Kraft um so grösser ist, je höher die Temperatur des betreffenden Mittels ist. Wenn ein Körper sich abkühlt, so verliert er in jedem Augenblicke eine gewisse Menge lebendiger Kraft, die sich dem umgebenden Aether mittheilt und nach allen Richtungen hin verstreut; wenn ein Körper sich durch Strahlung erwärmt, so entlehnt er umgekehrt dem umgebenden Aether eine gewisse Menge lebendiger Kraft [2]).

Die Erwärmung eines Körpers ist also eine mechanische Erscheinung, die einer bestimmten Aenderung der totalen Energie entspricht; diese Aenderung wird von der potentiellen Energie erlitten, sobald als das Volumen sich ändert; weil alsdann die relativen Lagen der Moleküle nicht mehr dieselben sind; die actuelle Energie wird geändert, wenn die Geschwindigkeiten dieser Moleküle andere werden; meist wird beides gleichzeitig stattfinden.

Wenn sich in einem Systeme von Körpern, welches sich in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle befindet, das Temperaturgleichgewicht herstellt, so vermindert sich die Energie der einen Körper und die Energie

---

[1]) Man sehe Ann. de Chim. et de Phys., 2. Folge, Bd. 58, S. 432 eine Notiz Ampère's über: „Wärme und Licht, betrachtet als hervorgehend aus einer schwingenden Bewegung."

[2]) Wesentlich verschieden hiervon sind die atomistischen Anschauungen Rankine's und anderer englischer Forscher. Diese nehmen zwar ebenfalls an, dass jedes Atom der Materie aus einem Kern und einer elastischen Hülle (Atmosphäre) besteht. Diese Elasticität aber wird der Wärme zugeschrieben und die Ursache dieser in der Centrifugalkraft von rotirenden Bewegungen (Wirbel) der Theilchen gesucht, aus denen die Atomhüllen bestehen. Das Mittel, welches Licht und strahlende Wärme fortpflanzt, sind die Kerne der Atome. Absorption von Licht oder strahlender Wärme ist nach Rankine eine Uebertragung von Schwingungen der Kerne auf die Atmosphäre, Emission von Licht und Wärme wird als eine Uebertragung der Bewegungen der Theilchen der Atomhüllen auf die Kerne angesehen. Man sehe z. B. Rankine: On the mechanical action of heat. Edinburgh Transactions, Bd. XX, S. 147.

der anderen vermehrt sich; die totale Energie des Systemes bleibt aber alsdann ungeändert. Hat diese Herstellung des Gleichgewichtszustandes eine äussere mechanische Erscheinung zur Folge, so verändert sich die totale Energie des Systemes genau um die Grösse, um welche sich die Energie äusserer Körper vermehrt hat. Wir wissen, dass in diesem letzten Falle keine Aequivalenz zwischen den entgegengesetzten Wärmeerscheinungen stattfindet und dass ein constantes Verhältniss zwischen der geleisteten äusseren Arbeit und der diesen Erscheinungen entsprechenden Differenz der Wärmemengen statt hat.

25. Ermittelung der Wärmemenge, die einer beliebigen Zustandsänderung eines Körpers entspricht.

Aehnliche Betrachtungen werden uns gestatten festzustellen, wie gross die Wärmemenge ist, die man einem Körper zuführen müsste, um eine gleichzeitige Aenderung der Temperatur und des Volumens herbeizuführen.

Wir wollen diese Wärmemenge Q nennen. Wenn man, wie immer, mit J das mechanische Aequivalent der Wärme bezeichnet, so ist $Q \cdot J$ die Aenderung, welche die Energie des Systems bei dieser Erscheinung, die wir eine Wärmeerscheinung nennen, erleidet; wenn, wie üblich, die Menge der Energie in Arbeitseinheiten ausgedrückt wird.

Die ganze Erscheinung setzt sich aus drei Theilen zusammen: aus einer doppelten Aenderung in dem Zustande des Körpers und aus einer Verschiebung der Angriffspunkte der äusseren Kräfte. Der Körper erleidet zunächst eine Aenderung A der actuellen Energie, dieselbe rührt von der Beschleunigung der schwingenden Bewegungen der Moleküle her. Die potentielle Energie der molekularen Kräfte erleidet gleichzeitig eine Aenderung P, die in der Volumenänderung des Körpers ihre Ursache hat.

Endlich erfährt die potentielle Energie der äusseren Kräfte eine Aenderung S. Man hat mithin alsdann:

$$Q \cdot J = A + P + S.$$

Von den drei Grössen, die auf der rechten Seite der Gleichung auftreten, sind die beiden ersten, A und P, vollkommen bestimmt, wenn man den Anfangs- und Endzustand des Körpers kennt; womit nicht gesagt ist, dass man sie auch immer berechnen kann. Die Aenderung A der actuellen Energie hängt nur ab von der Geschwindigkeit der Moleküle zu Anfang und am Ende der Transformation, und die Aenderung P der potentiellen Energie ist gleichfalls bestimmt, wenn man die Abstände der Moleküle in diesen beiden Zeitpunkten kennt.

Die Summe A und P bezeichnet man oft mit den Namen „innere Energie". Man muss hier die Bemerkung hinzufügen, dass sich diese Grösse unaufhörlich ändert, da sie in jedem Augenblick durch die un-

sichtbaren und sehr raschen Schwingungen der Moleküle geändert wird, dass sie aber auch in einem unendlich kleinen Zeitabschnitte eine sehr grosse Anzahl von Malen um einen Mittelwerth oscillirt.

Dieser Mittelwerth ist es, der für einen gegebenen Zustand immer ungeändert bleibt, und den man daher allein zu betrachten nöthig hat.

Die dritte Grösse S hängt dagegen von allen Zwischenzuständen ab, welche der Körper durchlaufen hat. Man bezeichnet sie gewöhnlich mit dem Namen „äussere Arbeit“; aber es ist besser sich des Ausdruckes „Aenderung der äusserlich bemerkbaren Energie“ oder kurz „Aenderung der äusseren Energie“ zu bedienen, da dieser nicht nur in dem Falle zutreffend ist, in dem wirklich eine äussere Arbeit geleistet wird, sondern auch auf die Fälle angewendet werden kann, in denen der Körper äusseren Körpern oder eigenen Bestandtheilen eine merkliche Geschwindigkeit mittheilt, wie dies z. B. geschieht, wenn er sich plötzlich erheblich zusammenzieht oder ausdehnt, oder selbst eine Eigengeschwindigkeit annimmt, z. B. eine Explosion hervorruft.

Wenn man mit U die Aenderung der inneren Energie bezeichnet, so lässt sich die vorhergehende Gleichung auch in folgender Weise schreiben:

$$Q \,.\, J = U + S.$$

Diese Gleichung lehrt uns, dass wenn ein Körper auf verschiedene Weise von einem gegebenen Anfangszustande in einen anderen gleichfalls bestimmten Endzustand übergeht, die Wärmemenge, welche nöthig ist, um diese Aenderung hervorzurufen, je nach der Grösse der entwickelten „äusseren Energie“ verschieden ist. Das heisst mit anderen Worten, die Absorption oder Entwickelung von Wärme, welche bei einer beliebigen Aenderung des Zustandes eines Körpers stattfindet, hängt nicht nur von dieser Aenderung selbst ab, sondern auch von der äusseren, mechanischen Arbeit, die in derselben Zeit, in welcher diese Aenderung stattfindet, geschaffen oder consumirt worden ist.

Es giebt eine grosse Zahl von Versuchen, die, wenn sie auch nicht immer eine numerische Bestätigung gestatten, doch einen bemerkenswerthen Beweis dieses allgemeinen Grundsatzes darbieten.

26. Versuche von Hirn über die Condensation von Dampf, welcher unter hohem Drucke ausströmt.

Schon früher führten wir einen Versuch Hirn's an, in welchem er die Wärmemenge gemessen hatte, die bei der Condensation eines mit beträchtlicher Geschwindigkeit ausströmenden Dampfstrahles gewonnen wurde [1]).

[1]) Hirn, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur, Colmar, 1858, S. 154 und 167.

Der Dampf wurde von einem Hochdruckkessel geliefert und strömte in ein Metallgefäss, welches in ein mit Wasser gefülltes Calorimeter eintauchte; er condensirte sich hier vollständig unter atmosphärischem Drucke. Die Wärmemenge, welche er abgab, wurde bestimmt, wie bei allen calorimetrischen Versuchen. Wenn man aber die unter solchen Bedingungen von dem Dampfe abgegebene Wärmemenge mit der vergleicht, die man dem condensirten Wasser geben müsste, um es wieder in Dampf überzuführen, welcher denselben Zustand, wie der im Kessel besitzt, und diese Grösse lässt sich sehr genau und leicht aus den Versuchsresultaten Regnault's ableiten, so findet man, dass die erstere erheblich grösser als die letztere ist. Es ist leicht, die Ursache dieser Differenz zu finden. Bei den Versuchen, durch welche Regnault die latente Wärme eines Dampfes bestimmte, strömte der Dampf ohne merkliche Geschwindigkeit aus dem Kessel, in dem er sich bildete, in den Recipienten, in dem er sich condensirte, da im ganzen Apparat sorgfältig derselbe Druck hergestellt war. Im vorliegenden Falle ist dem nicht so; der Dampf strömt aus einem Gefässe, in dem der Druck mehrere Atmosphären beträgt, in einen Raum, in welchem nur Atmosphärendruck herrscht; in Folge dessen nimmt er eine beträchtliche Geschwindigkeit an; wenn er sich nun condensirt und eine ruhende Wassermasse bildet, so verliert er die ganze äussere Energie, die er eben besass, und diese setzt sich in lebendige Kraft der Wärme um. Es ist daher ganz selbstverständlich, dass die hier gesammelte Wärmemenge grösser sein muss als diejenige, welche eine Rechnung ergiebt, welche voraussetzt, dass der Dampf aus dem Kessel ohne merkliche Geschwindigkeit in das Calorimeter eintritt.

Es ist bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft nicht möglich, die Wärmemenge zu berechnen, die dem Verluste an äusserer Energie entspricht, der in dem Versuche Hirn's stattfindet; denn man kennt die Gesetze, welche für das Ausströmen von Dämpfen gültig sind, nur höchst unvollkommen, oder dieselben sind theoretisch gewonnen, indem man die Grundsätze der mechanischen Wärmetheorie, welche an dieser Stelle erst bewiesen werden sollen, bereits als gültig voraussetzt.

Man weiss indessen aus den Untersuchungen von Minary und Résal[1]), dass Dampf, der bei einem Drucke von 5 Atmosphären durch eine Oeffnung von nur einigen Millimetern Durchmesser ausströmt, keine niedrigere Geschwindigkeit als 600 Meter pro Secunde besitzt. Die äussere Energie, welche die Masseneinheit dieses Dampfes besitzt, ist mithin mindestens gleich 180 000 Einheiten, was mehr als 400 Wärmeeinheiten entspricht. Unter diesen Bedingungen strömt also der Dampf aus, indem er das Aequivalent von einem Plus von mehr als 400 Wärmeeinheiten mit sich führt, als er besitzen könnte, wenn er ohne merkliche Geschwindigkeit entwiche.

---

[1]) Minary und Résal, Recherches expérimentales sur l'écoulement des vapeurs, Ann. des Mines, 5. Folge, Bd. 19, S. 379.

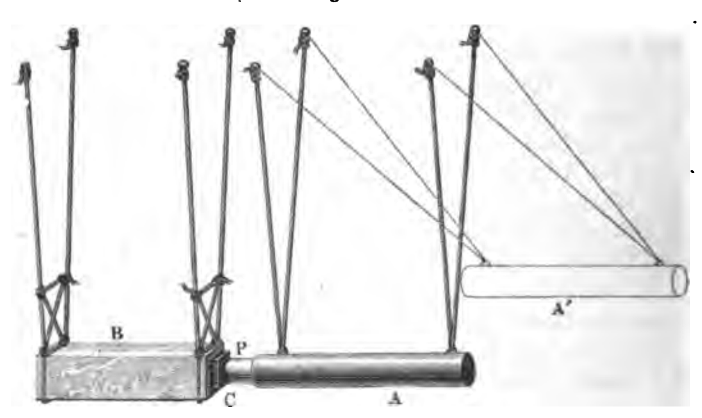
27. Die Versuche Hirn's, das mechanische Aequivalent der Wärme durch Zusammenpressung von Blei durch Stoss zu bestimmen.

Auch folgende Versuche Hirn's können als Beweis für die Aequivalenz von kinetischer Energie und Wärme angesehen werden.

Wir geben in der Hauptsache die Darstellung wieder, durch welche Hirn in seinem Werke: Théorie Mécanique de la chaleur Bd. I, S. 58 bis 62 seine Experimente geschildert hat.

A ist ein schwerer eiserner Balken von 350 Kg Gewicht; derselbe ist an zwei Schnüren derart horizontal aufgehängt (wie Figur 18 erläutert), dass er genöthigt ist, sich in einer verticalen Ebene zu bewegen. Dieser Balken wirkt als Widder. *B* ist ein rechtwinklig geschnittener Steinblock von 941 Kg Gewicht und ist in gleicher Weise wie der erste Balken, und zwar so aufgehangen, dass er sich in derselben oder wenigstens in einer sehr nahe liegenden parallelen Ebene bewegen muss.

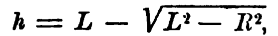
Fig. 18.



Diese Steinmasse diente als Ambos. Um dieselbe vor Zertrümmerung zu schützen, war ihre Vorderseite mit einer dicken schmiedeeisernen Platte überzogen. Der Widder konnte durch eine geeignete Vorrichtung in beliebige und genau gemessene Höhen gehoben werden. Der Rückstoss des Amboses nach dem Stosse wurde sehr genau durch einen Zeiger angegeben, der durch denselben verschoben wurde und dann an seinem Platze verblieb.

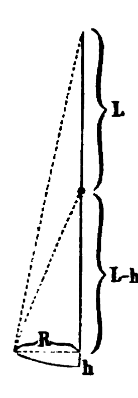
Da der Abstand des Schwerpunktes des Steinblockes vom Aufhängungspunkte desselben durch Schwingungsversuche bestimmt worden und mithin bekannt war, so ergiebt sich die Höhe, um welche der

Block gehoben worden ist, aus der leicht abzuleitenden Formel (siehe Figur 19):



$$h = L - \sqrt{L^2 - R^2},$$

Fig. 19.



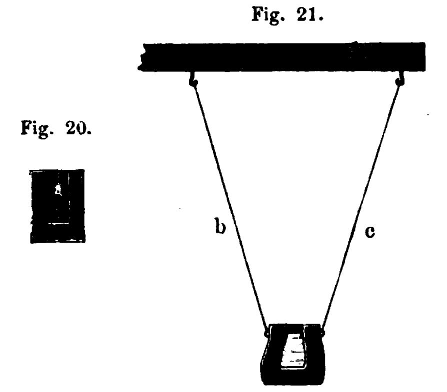
worin L der Abstand des Schwerpunktes vom Aufhängungspunkte und R die horizontale Verschiebung des Zeigers ist.

Ein Beobachter bemerkte gleichzeitig den Rückschlag oder die Höhe des ersten Wiederaufsteigens des Widders nach dem Stosse.

Somit kennt man aus diesen Daten genau die kinetische Energie, welche der Widder im Momente des Stosses besitzt, und ebenso die Antheile derselben, welche nach dem Stosse auf den Ambos übergegangen und im Widder selbst zurückgeblieben sind; hieraus lässt sich leicht der Theil lebendiger Kraft oder Arbeit berechnen, welche scheinbar beim Stosse verschwunden, in Wirklichkeit aber zur Erwärmung und Verdichtung des Bleies verwendet worden ist.

Die Bleistücken hatten Gestalten, welche im Längsschnitt durch Figur 20 angedeutet sind, der Querschnitt war durchaus kreisförmig. Das cylindrische Loch *a* war angebracht, um Wasser einfüllen und das Thermometer einführen zu können. Die Fäden *b* und *c* befanden sich an dem Blocke, um ihn sofort nach dem Stosse an einem Gestelle in der Weise aufhängen zu können, wie dies Figur 21 zeigt.

Fig. 20. Fig. 21.



Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Der Ambos befand sich in Ruhe und der Widder wurde auf eine genau bestimmte Höhe gehoben, der Bleiklotz wurde auf einem Tischchen horizontal aufgelegt, so dass seine Axe genau in die Verlängerungen der Axen des Amboses und der Gleichgewichtslage des Widders fielen. Nun führte man in diesen Bleiklotz ein Thermometer ein und wartete bis die Temperatur constant geworden war, diese sah man als die Temperatur θ des Bleies vor dem Stosse an.

Nachdem das Thermometer entfernt war, liess man den Widder nieder fallen. Im Augenblicke des Stosses liess der Beobachter den Zeiger einer Secundenuhr laufen. Alsdann entfernte man mittelst der bei-

den Fäden b und c das Bleistück, hing es in der vorhin angedeuteten Weise an dem dazu bestimmten Gestelle auf, füllte den Hohlraum mit Wasser von 0 Grad, führte das Thermometer ebenfalls in denselben ein und rührte langsam um. Am Ende der vierten Minute, vom Momente des Stosses an gerechnet, zeichnete man die Angabe des Thermometers auf; nach weiteren vier Minuten wiederholte man dies, um die Abkühlung durch die Strahlung zu beobachten. Ein frei im Experimentirzimmer aufgehangenes Thermometer gestattete die Temperatur der umgebenden Luft zu messen.

Die Anführung eines einzigen numerischen Beispieles wird genügen, um das Verständniss dieser interessanten Versuche zu vervollständigen.

Höhe des Falles des Widders	$H =$	1,166 m
Höhe, bis zu der er nach dem Stosse aufstieg	$h =$	0,087 m
Höhe, um welche sich der Ambos nach dem Stosse erhob	$h' =$	0,103 m
Gewicht des Bleiblockes	$G =$	2,948 Kg
Temperatur θ vor dem Stosse	$\theta =$	7,873° C.
Temperatur 4 Minuten nach dem Stosse	$\theta' =$	12,1 ° C.
„ 8 „ „ „ „	$\theta'' =$	11,75° C.
„ der umgebenden Luft . .	$\vartheta =$	8,8 ° C.
Gewicht des Wassers von 0°, welches in den Bleiblock geschüttet wurde . .		0,0185 Kg.

Mit Hülfe dieser Werthe lässt sich das mechanische Aequivalent der Wärme leicht bestimmen.

Die auf das Zusammendrücken des Bleies verwendete Arbeit beträgt:

$$L = 1{,}166 \,.\, 350 - 0{,}103 \,.\, (941 + 2{,}95) - 0{,}087 \,.\, 350 = 280{,}42$$

Kilogrammmeter.

Nun fragt es sich, wie hoch ist das Blei durch den Stoss erwärmt worden. Sei R die Geschwindigkeit der Abkühlung des Bleiklotzes und des Wassers pro Zeiteinheit, bei 1 Grad Temperaturdifferenz zwischen ihm und der Luft.

So ist:

$$-R \,.\, dt \,.\, (\theta - \vartheta) = d\theta,$$

wenn dt das Zeitelement, θ die Temperatur des Bleies und ϑ die der Luft bezeichnet. Diese Gleichung lässt sich auch schreiben:

$$R \,.\, dt = \frac{d\theta}{\vartheta - \theta}.$$

Am Ende eines Zeitraumes T hat man:

$$\int_0^T R \,.\, dt = \int_\theta^{\theta'} \frac{d\theta}{\vartheta - \theta}$$

oder:

$$R \,.\, T = lognat\left(\frac{\theta - \vartheta}{\theta' - \vartheta}\right).$$

Und wenn man von einem Abschnitte T bis zu einem anderen T' integrirt:

$$R \,.\, (T' - T) = lognat\left(\frac{\theta' - \vartheta}{\theta'' - \vartheta}\right).$$

In unserem Versuche war $T = 4$ Min., $T' = 8$ Min. Mithin muss

$$lognat\left(\frac{\theta - \vartheta}{\theta' - \vartheta}\right) = lognat\left(\frac{\theta' - \vartheta}{\theta'' - \vartheta}\right)$$

sein, woraus folgt:

$$\theta = \vartheta + \frac{(\theta' - \vartheta)^2}{\theta'' - \vartheta}.$$

Da nun $\theta' = 12{,}1^0$, $\theta'' = 11{,}75^0$, $\vartheta = 8{,}8^0$ war, so folgt hieraus:

$$\theta = 12{,}49^0$$

als Temperatur des Bleies unmittelbar nach dem Stosse.

Die specifische Wärme des benutzten Bleies betrug (vor und nach dem Stosse) 0,0315; das Gewicht Wasser von 0,0185 Kg wurde um volle 12,49⁰ erwärmt, dagegen das Blei nur um die Temperaturdifferenz 12,49 — 7,87.

Die producirte Wärmemenge beträgt demnach:

$$\theta = 0{,}0315 \,.\, 2{,}948 \,.\, (12{,}49 - 7{,}87) + 0{,}0185 \,.\, 12{,}49 = 0{,}65955$$

Wärmeeinheiten.

Hieraus folgt:

$$J = \frac{L}{Q} = \frac{280{,}42}{0{,}65955} = 425{,}2.$$

Der Stoss des Widders brachte nur einen sehr dumpfen und schwachen Ton hervor, so dass man wohl den Verlust, welcher durch Erregung von Schallschwingungen entstehen kann, als vernachlässigbar ansehen kann. Die gesammte Arbeit ist also zur Zusammenpressung des Bleies verwendet worden.

Ein Theil derselben ist freilich auf Verdichtung des Bleies und auf Deformation desselben verwendet worden. Das Blei befindet sich somit zu Anfang und zu Ende des Versuches nicht genau in demselben Zustande, und hierin liegt eine schwache Stelle der Hirn'schen Versuche. Auch könnte man einwenden, dass es eines Nachweises bedurft hätte, dass weder der Widder, noch der Ambos an den Berührungsstellen eine merkliche Erwärmung erfahren hätte.

Wenn man auch dieser Versuchsweise Hirn's nicht ein gleiches Gewicht, als einer der von Joule gelieferten, beilegen kann, so können dieselben doch als beachtenswerthe Bestätigung des Grundsatzes zwischen Energie und Wärme angesehen werden.

Der Mittelwerth dieser Versuche, 425, stimmt auch mit dem Joule'schen vollkommen überein.

28. Versuche von Edlund über Wärmeerscheinungen, welche entstehen, wenn bei Volumenänderungen fester Körper Arbeit geleistet wird [1]).

Die Versuche Edlund's führen zu denselben Schlussfolgerungen, wie die beiden Arbeiten von Hirn, sie bieten ausserdem das Interesse dar, dass es ebenfalls möglich ist, die numerischen Resultate der Experimente bis zu einem gewissen Punkte mit den Voraussagungen der Theorie zu vergleichen.

Edlund hatte sich vorgenommen, eine noch wenig studirte Wärmeerscheinung zu untersuchen, nämlich die Entwickelung oder Absorption von Wärme, welche bei der Verkürzung oder Verlängerung eines gespannten Metalldrahtes stattfindet.

Der Gedankengang, welcher diese Versuche veranlasste, geht aus den einzelnen Messungen hervor, aus welchen sich jede Beobachtungsreihe zusammensetzt:

1. Es wurde die Wärmemenge bestimmt, welche ein Draht absorbirt, wenn sich derselbe verlängert, während gleichzeitig ein an seinem Ende aufgehangenes Gewicht um eine gegebene Höhe herabsinkt.

2. Wurde die Wärmemenge gemessen, welche der Draht entwickelt, wenn er sich um eine der vorhergegangenen Verlängerung gleiche Grösse verkürzt und hierbei dasselbe Gewicht hebt.

3. Beobachtete man die Wärmemenge, welche vom Drahte erzeugt wird, wenn er sich verkürzt, ohne dass ein merkliches Gewicht von demselben gehoben wird.

Die beiden ersten Grössen müssen unter sich geich, aber kleiner als die dritte sein.

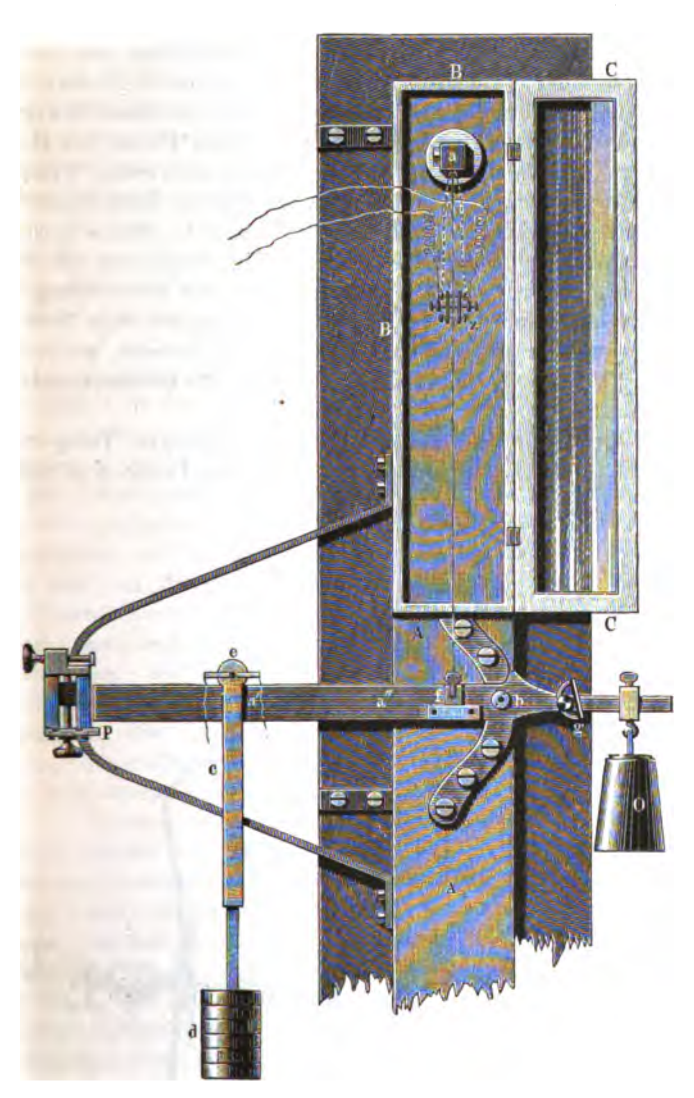
Selbstverständlich wurde dafür Sorge getragen, dass die Längenänderungen nur innerhalb der Elasticitätsgrenze stattfanden.

Die Metalldrähte, mit denen experimentirt wurde, waren bei den Versuchen an ihrem oberen Ende an einem kurzen eisernen Arme *a* (Figur 22) befestigt, der selbst von einem dicken eichenen Balken *A* getragen wurde, und dieser war vertical in einen Thürrahmen eingelassen. Am unteren Ende der Drähte war eine stählerne Klammer festgeschraubt, die von einem horizontalen Loche durchbohrt war; diese Klammer legte sich zwischen die beiden Arme einer metallischen Gabel *f*, welche an dem um die horizontale Axe *b* drehbaren, hölzernen Hebel $a' a''$ befestigt war. Wenn man einen passenden Stahlstift durch die beiden Löcher, die in den Armen der Gabel angebracht waren, und durch das Loch der Zange *f*

[1]) Gelesen in der Akademie zu Stockholm am 14. November 1860, ferner Pogg. Ann. Bd. 114, S. 1 bis 40.

hindurchsteckte, so verband man das untere Ende des Drahtes unveränderlich mit dem Hebel $a'a''$. Durch ein Gegengewicht O, welches auf

Fig. 22.

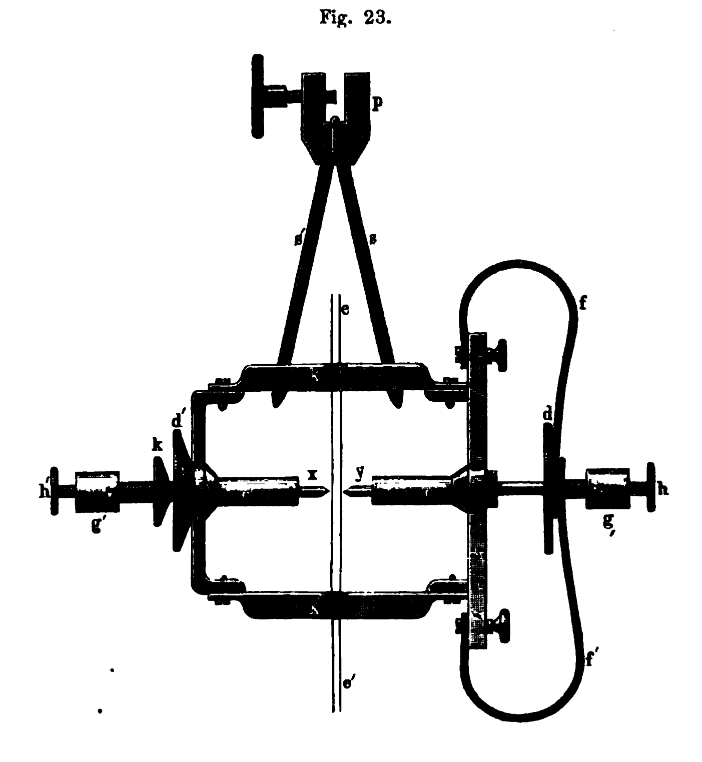


der anderen Seite der Axe b angehangen wurde, gab man dem Hebel eine solche Stellung, dass, wenn seine andere Seite unbelastet war,

die vorhergehende Operation sich vornehmen liess, ohne den Draht wesentlich spannen zu müssen. Auf dem Hebel konnte ein Messingstück *c*, welches die Gewichte *d* trug, auf einer kleinen Rolle *e* verschoben werden; hierdurch wurde der Hebel bewegt und dem Drahte eine Verlängerung ertheilt. Zuerst stellte man die Rolle *e* nebst den daran hängenden Stücken *c* und *d* senkrecht über die Axe *b*; hierauf liess man dieselbe gegen das Ende *p* gleiten. Diese Bewegung konnte leicht mit Hülfe der Schnuren bewerkstelligt werden, die an *e* befestigt waren; um dieser Bewegung möglichst wenig Widerstand zu bieten, war die obere Fläche des Hebels sorgfältig polirt. Die Winkel, um die sich durch eine solche Verschiebung des Gewichtes der Hebel gedreht hatte, wurden mit Hülfe eines Spiegels *g* gemessen, in welchem man die Verschiebung des Bildes einer getheilten verticalen Scala beobachtete. Es war leicht, daraus den absoluten Werth der Verlängerung des Drahtes abzuleiten; die Einrichtung war übrigens so getroffen, dass die Verlängerung des Drahtes ohne Weiteres der Anzahl Scalentheile proportional gesetzt werden konnte, welche bei einer Verschiebung des Gewichtes das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres passirten.

Um den Draht so viel als möglich vor zufälligen Temperaturänderungen zu schützen und ihm in seiner ganzen Länge eine nahezu

Fig. 23.



gleichförmige Temperatur zu geben, war derselbe von einem Glasgehäuse *B* umgeben (in der Figur offen dargestellt), das innen mit Stanniol ausgekleidet war.

Zur Bestimmung der Wärmemengen, welche bei der Ausdehnung und Verkürzung der Drähte absorbirt oder entwickelt wurden, bediente sich Edlund einer thermoelektrischen Zange von besonderer Construction (in Figur 20 mit *s* bezeichnet). Dieselbe maass genau die Erniedrigung oder Erhöhung der Temperatur des Metalldrahtes, an dem sie angebracht wurde. Der thermoelektrische Apparat (Figur 23) bestand[1]) aus einem cylindrisch abgedrehten Antimonkrystall *x* und einem ebenso geformten Wismuthkrystall *y*; diese waren in einen Rahmen eingelassen, welcher durch die zwei Elfenbeinstäbe *k* und *k'* und die beiden Messingstücke *b* und *b'* gebildet wurde. In diesen Messingstücken *b* und *b'* sind die thermoelektrischen Metalle *x* und *y* mit Hülfe der Kupferstücken *c* und *c'* befestigt. *c* ist unbeweglich, dagegen kann *c'* mittelst der Schraube *d'* nach oben und unten verstellt werden. Die kupfernen Cylinder *c* und *c'*, in denen sich die Metalle der thermoelektrischen Säule befinden, sind hohl. An dem vom Versuchsdrahte *ee'* entfernteren Ende von *c'* ist innen ein Schraubengewinde eingeschnitten; in dieses wird die Kupferschraube *g'* eingeschraubt, an welche sich das Thermometall *x* leitend anlegt. Man kann also mit Hülfe von *g'* das Metallstück *x* vor- und rückwärts schieben. *h* und *h'* dienen lediglich zum Festhalten der Leitungsdrähte, welche nach dem Multiplicator führen. Die Schraube *g* wird von den Stahlfedern *f* und *f'* gegen das andere Metallstäbchen *y* des Thermoelementes gedrückt. Will man diesen Druck verändern, so braucht man nur die Federn durch die Schraube *d* mehr oder minder zu spannen. Da der Druck der Metallstäbchen *x* und *y* gegen den Draht *ee'* sehr schwach war, so wurde, um das Herabfallen der Zange zu verhindern, dieselbe noch durch Kautschukfäden *s* und *s'* getragen, die an einer Klemmschraube *p* befestigt waren. Diese Klemmschraube wurde über dem oberen Ende des Drahtes an den Arm *a* geschraubt.

Die beiden Federn *f* und *f'* pressten die beiden Metallstücke *x* und *y* deshalb nur mit sehr schwachem Drucke an den Metalldraht, damit das Stück des Drahtes, welches sich zwischen den Enden der Thermosäule befand, sich möglichst ungehindert ausdehnen und zusammenziehen konnte. Als Galvanometer diente ein Spiegelmultiplicator mit astatischer Nadel.

Wenn ein Versuch ausgeführt werden sollte, liess man rasch das Gewicht *d* von der Axe *b* bis zum Ende *p* des Hebels laufen und notirte die Winkelverschiebung des Hebels und die Amplitude des ersten Ausschlages der Galvanometernadel. Diese Amplitude diente als Maass der Temperaturerniedrigung des Drahtes. Bekanntlich sind für kleine Ab-

[1]) Bei seinen ersten Versuchen bediente sich Edlund einer etwas anders construirten thermoelektrischen Vorrichtung.

lenkungen die Ausschläge den entwickelten Wärmemengen proportional [1]). Wenn die Nadel wieder die alte Gleichgewichtslage angenommen hat, dann ist der Draht auch wieder auf der Temperatur der Umgebung angelangt.

War dies eingetreten, so liess man das Gewicht *d* wieder bis nach *b* aufsteigen und notirte nun ebenfalls die Temperaturerhöhung, die von der Verkürzung des Drahtes herrührte.

Wenn wiederum Temperaturgleichheit eingetreten war, brachte man eine zweite, der ersten gleiche Verlängerung des Drahtes durch einen zweiten Fall des Gewichtes *d* hervor; wenn aber diesmal das Temperaturgleichgewicht hergestellt war, zog man, anstatt von Neuem das Gewicht gegen die Axe aufsteigen zu lassen, den kleinen Stahlstift heraus, welcher die Zange *f* mit dem Hebel $a'a''$ fest verband; das Ende *p* des Hebels fiel auf das Hinderniss, das ihm, wie die Figur 22 zeigt, gegenüber stand; der Draht kehrte auf seine ursprüngliche Länge zurück und man beobachtete die Temperaturerhöhung, welche dieser Verkürzung entsprach.

Man beobachtete auf diese Weise die beiden Temperaturänderungen, welche nach einander durch eine Verlängerung und eine Verkürzung, die von einer Arbeit begleitet waren, hervorgebracht wurden. Die Arbeit ist negativ im Falle einer Verlängerung, positiv im Falle einer Verkürzung, in beiden Fällen ist ihr absoluter Werth gleich dem Producte aus dem bewegten Gewichte mit der Verlängerung oder Verkürzung.

Im dritten Versuche wurde die Temperaturänderung durch eine Verkürzung hervorgebracht, welche zwar der vorhergehenden gleich, aber von keiner erheblichen äusseren Arbeit begleitet war; die Arbeit der Schwere reducirte sich in diesem Falle auf die sehr kleine Verschiebung, welche das aus dem Drahte und der thermoelektrischen Zange gebildete System erleidet. Diese Arbeit aber ist vernachlässigbar gegen die Arbeit, um die es sich in den beiden ersten Versuchen handelt. Die Temperaturänderungen, welche man beobachtet hat, sind für denselben Draht und in derselben Versuchsreihe den entsprechenden, entbundenen oder absorbirten Wärmemengen proportional.

Wir halten es nicht für überflüssig, den Beweis mit aufzunehmen, den Edlund für seine Behauptung beigebracht hat, da die Zulässigkeit der ganzen Versuchsweise wesentlich davon abhängt, ob man diese letzte Annahme für richtig halten darf oder ob nicht. Nehmen wir an, der Ausschlag sei eine beliebige Function *f* der entwickelten Wärmemenge. Wir bezeichnen mit *X* den Ausschlag, den man beobachtet, wenn das Gewicht *d* vom Ende des Hebels bis zur Axe geführt wird; die hierbei producirte Wärmemenge sei *V*. So ist:

$$X = f(V).$$

[1]) Der Beweis hierfür findet sich in der Originalabhandlung, Pogg. Ann. Bd. 114, S. 7.

Haben nun x', x'', x''' und v', v'', v''' entsprechende Bedeutungen, wenn man das Gewicht vom Ende des Hebels bis zu einem Punkt a', dann von a' bis zu einem weitergelegenen Punkt a'' und schliesslich von a'' bis zur Drehaxe b bewegt, dann gilt in ähnlicher Weise wie vorhin:

$$x' = f(v');\ x'' = f(v'');\ x''' = f(v''').$$

Wirkliche Versuche ergaben nun folgende Galvanometerausschläge:

$$x' = 23{,}13;\ x'' = 25{,}88;\ x''' = 14{,}88$$

und

$$X = 63{,}56,$$

als Mittel aus je 8 einzelnen unter sich gleichen Versuchen.

Nun ist aber:

$$23{,}13 + 25{,}88 + 14{,}88 = 63{,}89,$$

d. h. man findet experimentell:

$$x' + x'' + x''' = X.$$

Dies giebt die Gleichung:

$$f(v') + f(v'') + f(v''') = f(V).$$

Die Wärme, welche sich entwickelt, wenn man das Gewicht vom Ende p bis zur Axe b führt, muss aber gleich der Summe der Wärmemengen sein, welche entbunden werden, wenn man das Gewicht von p bis a', dann von a' bis a'' und schliesslich von a'' bis zur Axe führt.

Es muss somit stets

$$v' + v'' + v''' = V$$

sein. Hierdurch geht die vorgehende Gleichung in die Functionalgleichung über:

$$f(v') + f(v'') + f(v''') = f(v' + v'' + v''').$$

Dieser Bedingung wird genügt, wenn:

$$X = f(v) = m \, . \, v$$

und m eine Constante ist. Man findet also, dass unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen der Ausschlag wirklich der erzeugten Wärmemenge proportional ist.

Die erste Versuchsreihe bezog sich auf einen Stahldraht (eine Claviersaite) von 0,00114 m Durchmesser und ungefähr 0,590 m Länge. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle wieder gegeben; u, u', u'' bedeuten die drei Ausschläge der Galvanometernadel, welche den drei Abschnitten des oben beschriebenen Versuches entsprechen, und p ist die Belastung der Hebelstange.

p	u	u'	u''	$\frac{u'' - \frac{u + u'}{2}}{p^2}$
11,848	46,5	46,0	96,5	0,66
6,665	29,3	27,1	41,6	0,67
8,393	33,9	33,2	54,5	0,61
10,242	42,2	42,2	74,0	0,68
13,758	56,0	54,7	116,1	0,70

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zunächst, dass, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Theorie, u und u' innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gleich gross sind.

Unter allen anderen Gesetzen, welche die Durchsicht dieser Tafel erkennen lässt, muss das, welches sich auf die Constanz der Zahlen der letzten Columne bezieht, vor allen unsere Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Wir bemerken zunächst, dass die Werthe von u'' immer sehr viel höher, als die von u oder u' sind, was andeutet, dass, sobald sich der Draht zusammenzieht, ohne äussere mechanische Arbeit zu leisten, mehr Wärme entwickelt wird, als wenn er sich zusammenzieht, während er gleichzeitig ein Gewicht hebt. Es ist leicht einzusehen, dass der Ausdruck $u'' - \frac{u + u'}{2}$ als Maass des Ueberschusses der im ersten Falle entbundenen Wärme über die im zweiten Falle entwickelte Wärme angesehen werden kann.

Dieser Ueberschuss muss nach der Theorie proportional der mechanischen Arbeit sein, welche geleistet wird, wenn sich der Draht zusammengezogen hat, während er ein Gewicht hebt. Diese Arbeit ist proportional dem Quadrate der Belastung, denn sie ist das Product aus der Verlängerung und der Last; die Verlängerung eines Drahtes ist aber bekanntlich selbst proportional dem Gewichte, welches die Verlängerung bewirkt.

Der Theorie nach muss also der Ausdruck $u'' - \frac{u + u'}{2}$ dem Quadrate von p proportional sein; dies ist aber genau das Resultat, was die Zahlen der fünften Verticalreihe nachweisen.

Andere Versuche, die mit Drähten von Silber, Neusilber, Messing, Platin, Aluminiumbronze angestellt wurden, haben alle zu demselben Resultate geführt.

Edlund macht die Bemerkung, dass, wenn ein Metall sich zusammenzieht, während es eine äussere Arbeit leistet, die gleich derjenigen ist, welche aufgewendet werden musste, um es auszudehnen, die Moleküle ohne Geschwindigkeiten in ihre ursprünglichen Gleichgewichtslagen zurückkehren, weil die Spannung des Drahtes in demselben Verhältnisse wie die Verlängerung abnimmt. Wenn aber im Gegentheil die Contraction stattgefunden, ohne dass eine äussere Arbeit geleistet wird, so beschleunigt sich die Bewegung der Moleküle bis sie in ihre Gleichgewichtslage gelangen und sie kommen in derselben mit einem Zuwachs von lebendiger Kraft an, den man identisch mit dem Ueberschuss von entbundener Wärme ansehen kann. Man würde sagen können, dass die äussere mechanische Arbeit die Bildung einer gewissen Wärmemenge hindert, die sich sonst entwickelt haben würde.

Um aus den Versuchen Edlund's einen Werth des mechanischen Aequivalents der Wärme abzuleiten, müsste man in absoluten Grössen die Menge der absorbirten oder entbundenen Wärme bestimmen können.

Dies würde fordern, dass man einer gewissen Zahl von Einflüssen Rechnung trüge, die sehr schwer zu ermitteln sind. So ist es klar, dass die Art, auf welche die Wärme des Drahtes sich der Zange mittheilt, von der Natur des Drahtes und von dem Drucke abhängt, den die Zange auf den Draht ausübt.

Dieser Druck übt selbst einen anderen Einfluss; er hindert die Längenänderung desjenigen Theiles des Drahtes, der zwischen die beiden Backen der Zange gefasst wird, und vermindert folglich die Temperaturänderungen, die in diesem Theile statthaben, und dies sind ja gerade diejenigen, welche der Versuch zeigen soll. Immerhin weisen schon diese schönen Versuche überzeugend nach, dass die bei der Ausdehnung oder Contraction eines Metalles consumirte oder producirte Arbeit der gleichzeitig producirten oder absorbirten Wärme proportional ist.

29. Späterhin hat Edlund auch noch Versuche [1]) mitgetheilt, in welchen er in Graden der hunderttheiligen Scala den Werth der Temperaturänderungen bestimmt hat, welche stattfanden, sowohl wenn ein Draht sich verkürzte, während er eine Arbeit leistete, als wenn er sich verkürzte, ohne dabei eine erhebliche Arbeit hervorzubringen.

Er bediente sich dann der so gefundenen Zahlen, um das mechanische Aequivalent der Wärme aus diesen Versuchen zu berechnen.

Die Bestimmung der Temperaturänderungen der Drähte in Graden mit Hülfe der schon früher angewendeten thermoelektrischen Vorrichtung war ungemein schwierig. Es musste zunächst bestimmt werden, welcher Temperaturänderung in Graden ein bestimmter Ausschlag des Galvanometers überhaupt entsprach; ferner musste der Wärmeverlust durch Abkühlung ermittelt und berücksichtigt werden, und endlich war es nöthig bei jedem einzelnen Versuche auch den Leitungswiderstand im Stromkreise des Thermoelementes und Multiplicators zu messen.

Denn je nachdem die Berührung der beiden Metallstücke x und y (Fig. 23) des Thermoelementes mit dem Versuchsdrahte eine mehr oder weniger innige war, je nachdem war auch der Widerstand im Stromkreise und damit auch der Ausschlag des Multiplicators verschieden. Ehe man die Ausschläge benutzen konnte, mussten sie auf gleichen Widerstand im Leiterkreise reducirt werden.

All diese Schwierigkeiten hat Edlund mit ausserordentlichem Geschick überwunden [2]).

Er untersuchte einen Silber-, einen Kupfer- und einen Messingdraht.

---

[1]) Edlund: Quantitative Bestimmung der bei Volumenänderung der Metalle entstehenden Wärmephänomene und des mechanischen Wärmeäquivalentes, unabhängig von der inneren Arbeit des Metalles. Gelesen in der königl. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm am 10. Mai 1865; abgedruckt in Pogg. Ann. Bd. 125, S. 539 bis 572.

[2]) Genaueres sehe man in der Originalabhandlung l. c. S. 545 bis 550.

Die Länge derselben betrug immer 0,566 m; das Gewicht von einem Meter jedes Drahtes ist in nachstehender Tabelle mit g bezeichnet.

p bedeutet das Gewicht, mit welchem der Hebel $a'a''$ des bekannten Apparates (siehe Figur 22) belastet wurde; dasselbe ist ausgedrückt in Kilogrammen.

c_p gebrauchen wir, wie gewöhnlich, für die specifische Wärme bei constantem Drucke. Edlund benutzte zur Berechnung seiner Resultate die Zahlen, welche Regnault für c_p gegeben hat.

Δt endlich ist die Abkühlung oder Erwärmung, welche der Draht bei einer Verlängerung oder Verkürzung um eine Strecke y erfahren hat, während gleichzeitig Arbeit gewonnen oder geleistet wurde. Diese Grösse Δt wurde zuerst auf experimentellem Wege ermittelt; aus diesen Versuchsresultaten wurde unter Benutzung einer Thomson'schen Formel, auf die wir später bei Besprechung der Wärmeerscheinungen bei Volumenänderungen fester Körper zurückkommen, eine Art von Interpolationsformel abgeleitet. Aus dieser Formel wurden die Erwärmungen für die in den Versuchen wirklich vorkommenden Bedingungen alsdann berechnet. Da die aus der Formel berechneten Zahlen trefflich mit den beobachteten übereinstimmen, so braucht man an diesem Verfahren keinen Anstoss zu nehmen.

Schliesslich bezeichnet m den Ausschlag am Multiplicator, wenn sich der Draht mit Verrichtung mechanischer Arbeit zusammenzog, n den Ausschlag, wenn sich der Draht zusammenzog, ohne eine merkliche Arbeit zu leisten.

Es war in diesen Bezeichungen für:

	g	p	y	c_p	Δt	m	n
Silber:	0,00985	2,453	0,001497	0,05701	0,3246° C.	30,78	42,14
Kupfer:	0,00777	2,470	0,001229	0,09515	0,2391° C.	28,55	37,81
Messing:	0,01604	3,220	0,001413	0,09535	0,2366° C.	37,97	51,63

Δt ist also, wie wir schon erwähnten, die Temperaturzunahme, welche der Draht erfährt, wenn er eine äussere Arbeit leistet, während er sich zusammenzieht; m ist der dieser Temperaturänderung entsprechende Ausschlag am Multiplicator. Will man den Temperaturzuwachs x berechnen, welcher der geleisteten Arbeit entspricht, so muss man den dieser Erwärmung entsprechenden Ausschlag $n-m$ in Wärmegrade umrechnen; dies geschieht mit Hülfe der Proportion:

$$\Delta t : x = m : n-m,$$

woraus sich ergiebt:

$$x = \frac{\Delta t \, . (m-n)}{m}.$$

Die producirte Wärmemenge Q selbst in Calorien findet man, wenn das Product aus dem Gewichte G des Drahtes, der specifischen Wärme c und der Temperaturerhöhung x gebildet wird; d. h. es ist:

$$Q = G \, . \, c_p \, . \, x.$$

Nun ist aber:

$$G = 0{,}566 \,.\, g$$

und mithin, wenn man auch für x seinen Werth einsetzt:

$$Q = \frac{0{,}566 \,.\, g \,.\, c_p \,.\, \Delta t \,.\, (n-m)}{m}.$$

Die Arbeit L, welche dieser producirten Wärmemenge Q entspricht, ist:

$$\int_0^y \pi \,.\, dy,$$

wenn y die Verlängerung des Drahtes und π das den Draht streckende Gewicht bedeutet.

Bekanntlich ist die Dehnung dem streckenden Gewicht proportional, folglich:

$$y = k \,.\, \pi,$$

worin k ein constanter Factor ist.

Dann ist:

$$L = \int_0^y \frac{y}{k} \cdot dy = \frac{1}{2\,k} \cdot y^2;$$

führt man hierin wieder:

$$\pi = \frac{y}{k}$$

ein, so ist:

$$L = \frac{1}{2}\, \pi \,.\, y.$$

Nun ist aber π aus der Belastung p des Hebels $a'a''$ und aus der Länge der Hebelarme leicht zu berechnen. Der Abstand von der Hebelaxe bis zum Ende des Hebels war bei Edlund's Apparat 9,2 Mal so gross, wie der von der Axe bis zum Befestigungspunkte des Metalldrahtes. Um das Gewicht π zu erhalten, womit in Wirklichkeit der Draht gestreckt wurde, mussten demnach die unter p in der Tabelle angegebenen Zahlen mit 9,2 multiplicirt werden. Das Eigengewicht des Hebels kam nicht in Frage, da dieses (man sehe Fig. 22 S. 223) durch das Gegengewicht o vollkommen balancirt war.

Es ist demnach:

$$\pi = 9{,}2 \,.\, p,$$

und folglich:

$$L = \frac{9{,}2 \,.\, y \,.\, p}{2}.$$

Schliesslich muss:

$$\frac{L}{Q} = J$$

gleich dem mechanischen Aequivalente der Wärme sein.

Es wurde auf diese Weise aus den vorhin angegebenen Zahlen J berechnet, und es ergab sich für:

Silber	$J = 444$	Kilogrammmeter
Kupfer	$J = 430$	"
Messing	$J = 428$	"
im Mittel	$J = 434$	"

Man muss dies als eine sehr befriedigende Annäherung an den wahren Werth von J ansehen; denn man muss berücksichtigen, dass eine grosse Anzahl einzelner, unter sich unabhängiger Bestimmungen in die Berechnung der Grösse Q eingeht, und dass die Werthe Δt nicht direct gemessen, sondern aus einer Interpolationsformel abgeleitet sind, und man muss ferner in Betracht ziehen, dass die specifischen Wärmen der zu den Versuchen dienenden Drähte wesentlich von den durch Regnault gegebenen Zahlen abweichen können.

Es braucht aber wohl kaum hinzugefügt zu werden, dass der Fehler in der Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme nicht von der inneren Arbeit herrühren kann; denn wenn die Dehnungen innerhalb der Elasticitätsgrenze stattfinden, so sind die relativen Lagen der Moleküle jedesmal, wenn die Gleichgewichtslage und ursprüngliche Länge wieder erreicht ist, dieselben, mag der Draht mit Arbeitsleistung oder ohne eine solche in diese Gleichgewichtslage gelangt sein.

30. Anwendung der Ergebnisse des vorhergehenden Capitels auf calorimetrische Versuche.

Aus allen diesen Betrachtungen, mit denen wir uns in dem letzten Abschnitte beschäftigt haben, geht hervor, dass jede calorimetrische Messung, in welcher eine einigermaassen beträchtliche Aenderung der äusseren Energie stattfindet, ein mangelhafter Versuch ist. Es sind dies Versuche, welche dem bekannten Experimente von Hirn analog sind, in welchem ein Theil der aufgenommenen Wärme das Aequivalent einer nicht näher bestimmten mechanischen Erscheinung ist.

Es ist nicht ohne Interesse, zu untersuchen, in welchem Maasse diese Bemerkung auf die bis auf den heutigen Tag ausgeführten calorimetrischen Bestimmungen Anwendung findet.

Die von Regnault ausgeführten Messungen der latenten Wärme halten jeder Kritik Stand. Bei seiner Versuchsmethode sind beide Phasen, in welche jedes Experiment zerfällt, vollkommen bestimmt; zuerst verwandelt sich Wasser von Null Grad in gesättigten Dampf von der Temperatur T, gleichzeitig verschiebt sich der Angriffspunkt einer äusseren Kraft, welche immer gleich der Maximalspannung ist, welche der augenblicklichen Temperatur entspricht, um eine bestimmte Grösse; hierauf wird der so gebildete Dampf wieder zu Wasser von der Temperatur

Null, und bei diesem zweiten Vorgange leistet die äussere Kraft eine Arbeit, welche der vorigen genau gleich ist, aber entgegengesetztes Vorzeichen besitzt.

Die in der zweiten Hälfte des Versuches gewonnene Wärmemenge ist mithin genau der gleich, die in der ersten Hälfte des Experimentes aufgewendet worden war, und diese Grösse ist es, die man messen will und latente Wärme nennt.

Genau ebenso verhält es sich mit den Bestimmungen der specifischen Wärme unter constantem Drucke. Während sich das Gas im Calorimeter abkühlt, leistet der äussere Druck eine ziemlich beträchtliche positive Arbeit; aber diese Arbeit ist durch die Ausdehnungsgesetze der Gase vollkommen bestimmt, ihr Einfluss ist stets leicht zu bestimmen; die Arbeitsleistung beeinträchtigt folglich den Werth der experimentellen Bestimmungen nicht. Man weiss, dass es in der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Drucke einen Theil giebt, welcher der Arbeit äquivalent ist, die der Druck leistet, während sich das Gas, in Folge der Temperaturerhöhung um einen Grad, ausdehnt.

III.

ANWENDUNG DES PRINCIPES VON DER ÄQUIVALENZ ZWISCHEN WÄRME UND ARBEIT AUF DAS STUDIUM DER GASE.

A. Vollkommene Gase.

1. Die Wärmemenge, welche einer endlichen Zustandsänderung entspricht.

Zieht man nur vollkommene Gase in den Kreis der Betrachtungen, das heisst solche, welche das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz:

$$p \, . \, v = p_0 \cdot v_0 \, . \, (1 + \alpha \, . \, t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

vollkommen erfüllen, so schliesst das Princip der Aequivalenz zwischen Wärme und Arbeit fast Alles in sich ein, was die mechanische Wärmetheorie überhaupt über dieselben lehrt. Es ist daher am einfachsten, mit ihnen das Studium zu beginnen. Ausserdem besitzt dieser Weg den Vorzug, in seinem Verlaufe naturgemäss auf den zweiten Hauptsatz dieser Theorie zu führen, einen Satz, der nur mit Hülfe von Betrachtungen gewonnen werden kann, die wesentlich verschieden von denjenigen sind, mit denen wir uns bisher beschäftigt haben.

Die Wärmemenge Q, welche aufgewendet werden muss, um eine endliche Aenderung des Zustandes der Gewichtseinheit Gas herbeizuführen, ist nach einer früher entwickelten Formel (S. 179):

$$Q = \int (l \, . \, dv + c_v \, . \, dt) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Die specifische Wärme c_v unter constantem Volumen ist aber [1]) höchst

---

[1]) II. Abschnitt, § 18, S. 204.

wahrscheinlich eine Constante, mithin wenn θ die Temperaturveränderung ist, welche das Gas erleidet, so ist:

$$Q = c_v \,.\, \theta + \int l \,.\, dv \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 3)$$

Das letzte Integral lässt aber einige Veränderungen zu.

Nach Abschnitt II, § 52, S. 182 ist nämlich:

$$c_p = c_v + l \,.\, \frac{\partial v}{\partial t} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 4)$$

Der Werth $\frac{\partial v}{\partial t}$ lässt sich aber aus der Gleichung 1) ableiten. Zunächst ist:

$$v = \frac{p_0 \,.\, v_0\,(1 + \alpha \,.\, t)}{p}$$

und hieraus folgt durch partielle Differentiation nach t

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0}{p}.$$

Setzt man dies in die vorige Gleichung 4) ein, so entsteht:

$$c_p = c_v + l \cdot \frac{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0}{p},$$

oder:

$$\frac{c_p - c_v}{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0} \cdot p = l.$$

Substituirt man diesen Werth in 3) und berücksichtigt, dass p_0, v_0 für jedes, und c_p, c_v und α wenigstens für vollkommene Gase constant sind, so erhält man:

$$Q = c_v \,.\, \theta + \frac{c_p - c_v}{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0} \int p \,.\, dv \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 5)$$

2. Berechnung von J aus den Eigenschaften der Gase.

Den Ausdruck $\frac{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0}{c_p - c_v}$ hat schon früher Mayer[1]) berechnet. Aus demselben ergiebt sich für:

Luft	= 426,0	Km.
Sauerstoff	= 425,7	„
Stickstoff	= 431,3	„
Wasserstoff	= 425,3	„

Man findet also Werthe, welche nahezu constant und gleich dem von Joule für das mechanische Aequivalent der Wärme gefundenen Werthe, $J = 425$ Km., sind.

---

[1]) Mayer, Ann. d. Chemie von Liebig und Wöhler 1872, Bd. 42.

Am besten stimmt der Werth überein für Wasserstoff, welches dem idealen Zustande eines vollkommenen Gases bekanntlich am nächsten kommt.

Es erscheint aber auch aus anderen Gründen als höchst wahrscheinlich, dass:

$$\frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p - c_v} = J$$

ist. Das $\int p \cdot dv$ drückt bekanntlich, nach dem was früher (S. 207) gesagt worden ist, die von dem Gase bei seiner Zustandsänderung geleistete äussere Arbeit aus, die wir mit L_{ext} bezeichnen wollen,

$$\int p \cdot dv = L_{ext}.$$

Nehmen wir nun an, dass das Gas seine Anfangstemperatur am Schlusse der Zustandsänderung wieder erlangt hat, d. h. $\theta = 0$, so ist:

$$Q = \frac{c_p - c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot L_{ext}.$$

Da man bei einem vollkommenen Gase von innerer Arbeit absehen kann, so muss der Satz von der Aequivalenz der Wärme und Arbeit auf die Zustandsänderung anwendbar sein, d. h.

$$Q = \frac{1}{J} \cdot L_{ext}$$

und durch Vergleich mit der letzten Formel erhält man:

$$\frac{c_p - c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} = \frac{1}{J} \text{ [1]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

---

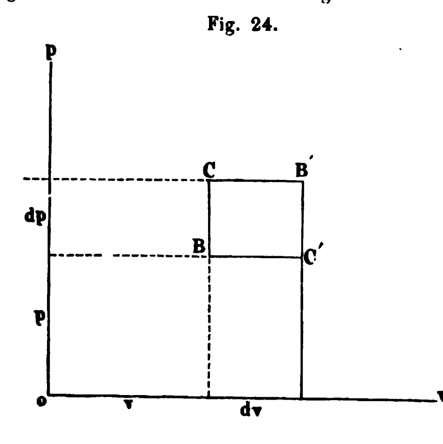
[1] Ein strenger Beweis dieser Relation lässt sich folgendermaassen geben. Geht man aus von dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze und reducirt es auf t, so lautet dasselbe:

$$t = \frac{p \cdot v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} - \frac{1}{\alpha}.$$

Ausserdem setzt man voraus, dass c_p und c_v constant sind.

Man unterwirft nun die Gewichtseinheit Gas, welche sich zuerst im Zustande B befindet, d. h. die Temperatur t, specifisches Volumen v und den Druck p besitzt, folgender Reihe von Zustandsänderungen:

Fig. 24.



1) Führt man bei constantem Volumen v eine Wärmemenge q_1 zu, so dass p in dp übergeht, so ist:

$$q_1 = c_v \cdot \delta t,$$

wenn δt den entsprechenden Temperaturzuwachs bezeichnet. Nun ist aber

$$\delta t = \frac{\partial t}{\partial p} \cdot dp = \frac{v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot dp,$$

mithin:

$$\text{a) } q_1 = \frac{c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot v \cdot dp.$$

2) Aus diesem Zustande C führt man nun durch weitere Wärmezufuhr einer Wärmemenge q_2 das Gas bei constantem Drucke $p + dp = p'$ in den Zustand B' über. Man führt also die Temperatur $t + \delta t = t'$ in eine Temperatur $\delta t'$ über, wodurch das Volumen auf $v + dv$ steigt.

Setzt man dies ein, so geht die allgemeine Formel für vollkommene Gase in folgende Gleichung über:

$$Q = c_v \cdot \theta + \frac{1}{J} \cdot \int p \cdot dv \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 7)$$

Die nöthige Wärmemenge q_2 ist:

$$q_2 = c_p \cdot \delta t'.$$

Die Zustandsgleichung des Gases in C lautet:

$$t' = \frac{p' \cdot v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} - \frac{1}{\alpha},$$

mithin, da p' constant ist:

$$\delta t' = \frac{\partial t'}{\partial v}\, dv = \frac{p'}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}\, dv = \frac{p + dp}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot dv.$$

Demnach ist:

$$q_2 = c_p \cdot \frac{p + dp}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot dv.$$

3) Im neuen Zustande B' ist das Gas bestimmt durch seine Temperatur $t'' = t' + \delta t'$, $p' = p + dp$ und $v' = v + dv$, seine Zustandsgleichung lautet also:

$$t'' = \frac{p' \cdot v'}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} - \frac{1}{\alpha}.$$

Man bringt nun durch Wegnahme einer Wärmemenge q_3 das Gas bei constantem Volumen v' von B' nach C', d. h. man reducirt den Druck von p' auf p. Da hierzu eine Temperaturerniedrigung $\delta t''$ nöthig ist, so ist, da v' constant ist,

$$q_3 = c_v \cdot \delta t'',$$

es ist aber:

$$\delta t'' = \frac{\partial t''}{\partial p'} \cdot dp' = \frac{v'}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}\, dp' = \frac{v + dv}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot dp',$$

also:

$$q_3 = \frac{c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot (v + dv) \cdot dp'.$$

Oder da, wenn man Grössen höherer Ordnung vernachlässigt: $dp' = -dp$, so ist:

$$q_3 = -\frac{c_v\,(v + dv)}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot dp.$$

4) Aus dem Zustande C' wird das Gas endlich durch Wegnahme einer weiteren Wärmemenge q_4 nach B zurückgebracht, indem man p constant lässt und $v' = v + dv$ durch eine Temperaturverminderung $\delta t'''$ in v überführt. Die Zustandsgleichung ist:

$$t''' = \frac{p \cdot v'}{\alpha_0 \cdot p_0 \cdot v_0} - \frac{1}{\alpha}.$$

Mithin

$$\delta t''' = \frac{\partial t'''}{\partial v'} \cdot dv' = \frac{p}{\alpha_0 \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot dv',$$

wobei $dv' = -dv$ ist. Nun ist aber, da der Druck constant und gleich p ist,

$$q_4 = c_p \cdot \delta t''' = \frac{c_p}{\alpha_0 \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot p \cdot dv.$$

Jetzt sind p und v auf ihre alten Werthe zurückgeführt, mithin ist auch t dasselbe wie zu Anfang.

Die aufgewendete Wärmemenge, um das Gas den Weg $BCB'C'B$ durchlaufen zu lassen, ist q:

$$q = q_1 + q_2 - q_3 - q_4.$$

Während dieses Processes ist die Arbeit $dv \cdot dp$ geleistet worden. Nach dem ersten Hauptsatze ist also:

$$q = \frac{1}{J} \cdot dv \cdot dp.$$

Berechnet man nun q, so findet man, wenn die Werthe für q_1, q_2, q_3, q_4 eingeführt werden:

$$q = \frac{1}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \Big\{ c_v\,(v \cdot dp - [v + dv] \cdot dp) + c_p \cdot ([p + dp] \cdot dv - p \cdot dv) \Big\}$$

eine Formel, welche in etwas anderer Gestalt zuerst von Clausius in seiner Abhandlung: „Bewegende Kraft der Wärme etc." aufgestellt worden ist.

3. Eigenschaften vollkommener Gase.

Schon aus den vorhergehenden Betrachtungen ersahen wir, dass bei einem vollkommenen Gase die durch jede Veränderung geleistete äussere Arbeit proportional der aufgewendeten Wärmemenge ist, wenn Anfangs- und Endtemperatur des Gases einander gleich sind.

Die allgemeine Formel (II. Abschnitt, § 25, S. 216):

$$J \, . \, Q = U + S$$

oder

$$Q = \frac{1}{J} \, . \, U + \frac{1}{J} \, . \, S$$

kann für ein vollkommenes Gas, welches sich ausdehnt, ohne eine erhebliche Geschwindigkeit zu erlangen, übergehen in:

$$Q = \frac{1}{J} \, . \, U + \frac{1}{J} \int p \, . \, dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Vergleicht man diese Formel mit 7), so erhält man:

$$\frac{1}{J} \, . \, U = c_v \, . \, \theta$$

oder

$$U = J \, . \, c_v \, . \, \theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9)$$

welche aussagt: dass die innere Energie eines vollkommenen Gases lediglich eine Function der Temperatur sei.

Hieraus folgt, dass jede Veränderung des Volumens eines Gases, welche nicht mit der Entwickelung einer merklichen äusseren Energie, z. B. einer Vermehrung der Geschwindigkeit der Gasmasse, verknüpft ist, entweder gar keine Temperaturänderung bewirkt, oder Wärmemengen entwickelt, die sich gegenseitig compensiren.

4. Versuche von Joule[1]).

Diese physikalischen Eigenthümlichkeiten gelten angenähert auch für permanente Gase, die sich in ihrem Verhalten wenig von vollkommenen

---

$$q = \frac{1}{\alpha \, . \, p_0 \, . \, v_0} \{ - c_r \, . \, dp \, . \, dv + c_p \, . \, dr \, . dp \}$$

$$q = \frac{c_p - c_v}{\alpha \, . \, p_0 \, . \, v_0} \cdot dp \, . \, dv$$

und wenn man dies einsetzt, so folgt:

$$\frac{c_p - c_v}{\alpha \, . \, p_0 \, . \, v_0} = \frac{1}{J},$$

was wir nachweisen wollten.

[1]) Philos. Magazin 1845, 3. Ser., Bd. XXVI, S. 369 und Krönig's Journal, Bd. III. Joule, Mechanisches Wärmeäquivalent, Deutsch von Spengel, Braunschweig 1872, S. 56 bis 76.

unterscheiden. Die Versuche Joule's haben eine directe Bestätigung der Hauptgleichungen gegeben, die wir oben abgeleitet haben.

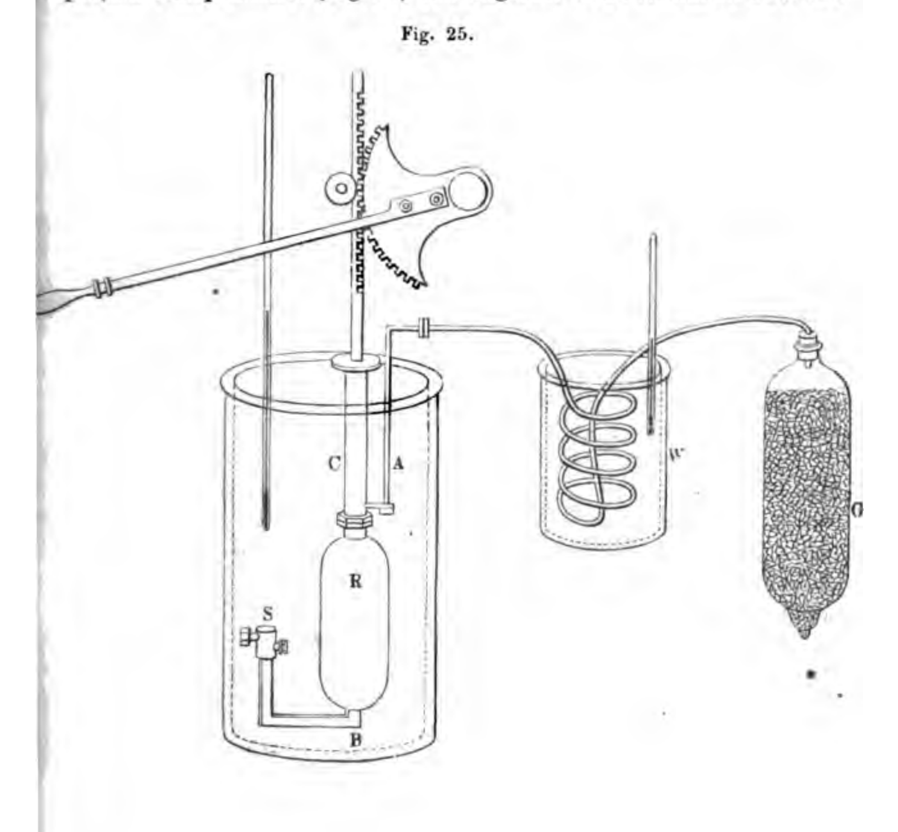
Diese Versuche verdienen ein genaues Studium, nicht weil sie einen ähnlichen Grad der Genauigkeit besitzen, wie Joule's Versuche über die Reibung oder die Strenge der calorimetrischen Messungen Regnault's, sondern weil sie, abgesehen von ihrem historischen Interesse, vorzugsweise geeignet sind, mit der Theorie vertraut zu machen.

α. Erste Versuchsreihe.

Die ersten Versuche dienten nachzuweisen, dass wenn ein Gas Volumen und Druck ändert, ohne eine Temperaturänderung zu erleiden, eine Absorption oder Entbindung von Wärme eintritt, welche proportional der vom Gase geleisteten Arbeit ist.

Die erste Reihe von Experimenten bezieht sich auf die Wärmeentwickelung, welche die Compression der Luft begleitet. In einem starken kupfernen Recipienten R (Fig. 25) von ungefähr 2232 cc Inhalt wird mit

Fig. 25.



Hülfe einer kleinen Pumpe C Luft comprimirt. Die Luft wird mittelst des Aufsaugerohres A aufgenommen. Ehe dieselbe jedoch nach A gelangt, wird sie in einem Chlorcalciumgefässe G getrocknet und in dem Schlangenrohre W, welches in Wasser eintaucht, auf constante Temperatur gebracht. Am unteren Ende trägt der Recipient eine gebogene Röhre, die durch einen Hahn S verschlossen wird. Dieser Hahn gestattete auch, die Luft unter Umständen entweichen zu lassen; seine Einrichtung wird weiterhin besonders beschrieben werden.

Der Recipient und der Körper der Pumpe tauchten in ein Calorimeter, welches 20·5 Kg Wasser enthielt. Um die Wärmeverluste möglichst zu vermeiden, waren die Wände des Calorimeters aus einer doppelten Hülle gefertigt, zwischen denen sich eine Luftschicht von 0·025 m Dicke befand.

Die Versuche wurden damit begonnen, dass man so rasch als möglich eine Anzahl Kolbenzüge that, z. B. 300. Auf diese Weise wurde in 15 bis 20 Minuten der Druck im Recipienten auf 21 bis 23 Atmosphären gebracht. Die entsprechende Temperaturänderung des Calorimeters wurde notirt.

Hierauf schraubte man den mit Luft gefüllten Recipienten R ab, brachte ihn in die pneumatische Wanne und maass unter dem Drucke der Atmosphäre das Volumen des zusammengepressten Gases.

Hierauf brachte man den Apparat in das Calorimeter zurück und wiederholte den Versuch, nachdem man zuvor die Communication der Pumpe mit dem Saugrohre unterbrochen hatte.

Bei dem neuen Versuche wurden die 300 Kolbenzüge mit derselben Geschwindigkeit geleistet, wie zuvor, es befand sich aber unter dem Kolben fortwährend ein leerer Raum. Die beobachtete Temperaturänderung entsprach diesmal lediglich der Reibung des Kolbens an den Wänden des Pumpenstiefels und den äusseren Ursachen, als: der Strahlungswirkung, Bewegung des Wassers u. s. w., welche beim vorhergehenden Versuche gewirkt hatten.

Es war leicht, aus diesen Beobachtungen die durch die Compression des Gases absorbirte Arbeit und die entsprechende entwickelte Wärmemenge abzuleiten.

Die Pumpe wurde vom Experimentator in Bewegung gesetzt, es war also unmöglich, direct die von diesem geleistete totale Arbeit zu messen; ausserdem würde es schwierig gewesen sein, den der Reibung entsprechenden Theil der Arbeit zu ermitteln. Mit Hülfe der Rechnung und einiger Beobachtungsdaten kann man aber die auf Compression verwendete Arbeit ermitteln.

Die Masse des Gases, welche am Ende des Versuches im Apparate enthalten war, besteht aus zwei Theilen: einer Gasmenge, welche anfänglich schon unter Atmosphärendruck im Recipienten enthalten war, und einer anderen, welche aus der Atmosphäre genommen und hineingepresst worden ist. Beide Gasmassen standen anfänglich unter dem

Atmosphärendruck p_0 und am Schlusse der Compression unter dem Enddrucke p_1.

Ist der Wasserwerth des Calorimeters beträchtlich genug, so dass die entwickelte Wärmemenge ihm nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung ertheilt, so kann die Veränderung, welche beide Gasmassen erfahren haben, auf eine Druckänderung von p_0 auf p_1 bei constanter Temperatur zurückgeführt werden.

Wir betrachten unter diesen Voraussetzungen eine Gasmasse, die beim Drucke p_0 das Volumen v_0 besass und deren Volumen beim Drucke p_1 nun v_1 geworden ist. Der Vorgang, durch welchen diese Veränderung vor sich geht, ist sehr complicirt; welcher Art er aber auch sein mag, bezeichnet p den Druck in einem gegebenen Augenblicke, dv die Volumenänderung während einer sehr kleinen Zeit, so ist $-p \, . \, dv$ die elementare Arbeit, durch welche diese Compression dv hervorgebracht worden ist. Die ganze Arbeit L also wird dargestellt durch die Formel:

$$L = -\int_{u_0}^{u_1} p \, . \, dv \quad \text{. . . . .} \quad 10)$$

Da nun für Gase das Mariotte'sche Gesetz gilt, so ist, wenn die Temperatur constant bleibt

$$v_0 \, . \, p_0 = v \, . \, p,$$

$$p = \frac{v_0 \, . \, p_0}{v}.$$

Den Werth von p setzt man in vorstehendes Integral ein und erhält:

$$L = -v_0 \, . \, p_0 \, . \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v}.$$

Bei der Ausrechnung erhält man den Werth von L:

$$L = v_0 \, . \, p_0 \, . \, lognat \, \frac{v_0}{v_1} \text{ oder } L = v_0 \, . \, p_0 \, . \, lognat \, \frac{p_1}{p_0} \quad \text{. . . .} \quad 11)$$

Bildet man nun die Summe aller dieser Ausdrücke $v_0 \, . \, p_0 \, . \, lognat \, \frac{p_1}{p_0}$ für alle einzelnen Gasmassen, so erhält man die ganze am Schlusse der Compression im Recipienten enthaltene Gasmenge. Wird deren Volumen beim Drucke p_0 mit V_0 bezeichnet, so ist die ganze bei der Compression vom Gase geleistete Arbeit:

$$L = V_0 \, . \, p_0 \, . \, lognat \, \frac{p_1}{p_0} \quad \text{. . . . .} \quad 11^*)$$

Zur Berechnung von L bedarf man nur der Grössen V_0, p_0, p_1. p_0 ist der Atmosphärendruck, V_0 wurde, wie vorher erwähnt, direct gemessen, p_1 leitete Joule aus der Formel:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{V_0}{a}$$

ab, in der a das Volumen des Recipienten bedeutet.

Der Wärmeeffect, welcher von der Compression des Gases herrührt, wird ermittelt, wenn die im zweiten Versuche beobachtete Temperaturerhöhung von der beim ersten Experimente gefundenen abgezogen wird.

Das Resultat bedarf aber dann noch einer Correction. Bei dem zweiten Versuche, welcher angestellt wurde, um den Theil der Wärmeproduction zu bestimmen, welcher der Reibung des Kolbens gegen die Wände der Pumpe entspricht, befand sich unter dem Kolben ein leerer Raum. Bei dem wirklichen Experimente wird das Gas aber allmählich bis auf 22 Atmosphären comprimirt; die Reibung ist also nicht dieselbe.

Joule hat durch weitere Versuche die Reibung für den Fall bestimmt, in welchem sich unter dem Kolben Luft von 11 Atmosphären Druck befindet, d. h. für einen Fall, in welchem der Druck ein mittlerer zwischen beiden Extremen ist.

Hieraus leitet er eine einigermaassen willkürliche Correction ab, durch welche der im zweiten Falle erhaltene Werth mit $^6/_5$ multiplicirt wird. Hierin liegt die grösste Unsicherheit der Joule'schen Versuche, während die übrigen Beziehungen wenig zu wünschen übrig lassen. Das angewendete Thermometer gestattete noch $^1/_{200}$ eines Fahrenheit'schen Grades zu schätzen, das ist $^1/_{360}$ eines Grades der Centesimalscala.

Die Veränderung der Temperatur des Calorimeters betrug $^1/_2{}^0$ C. und war auf ungefähr $^1/_{100}$ ausgemittelt.

Das Mittel der Resultate einer grossen Zahl von Experimenten, bei denen der Druck zwischen 21,5 Atmosphären und 10,5 Atmosphären schwankte, gab für das Aequivalent der Wärmeeinheit:

bei einer Compression auf 21,5 Atmosphären 452,5 kgm
" " " " 10,5 " 437,2 "

Beide Zahlen sind zwar erheblich grösser als der wahre Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes, sie sind aber unter sich nicht sehr verschieden und konnten daher, zur Zeit (1844) als diese Versuche angestellt wurden, für einen genügenden Beweis angesehen werden, dass das Verhältniss zwischen der geleisteten Arbeit und der entwickelten Wärme constant sei.

β. Zweite Versuchsreihe.

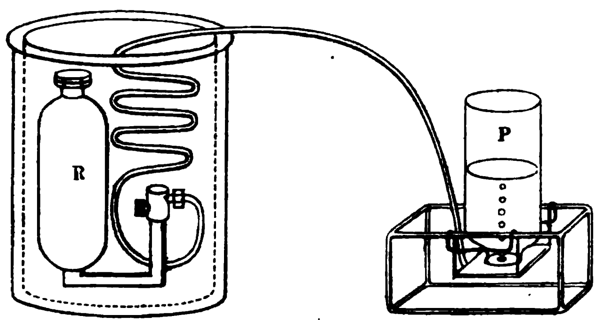
Joule bestätigte diese Resultate noch anderweit, indem er in einer zweiten Versuchsreihe einen entgegengesetzten Weg einschlug.

Er bestimmte die Wärmemenge, welche ein Gas absorbirt, wenn es bei seiner Ausdehnung eine Arbeit leistet, deren Grösse leicht zu ermitteln ist.

In dem Recipienten *R*, welcher zu den ersten Versuchen gedient hatte, verdichtete man Luft auf 22 Atmosphären. Hierauf wurde die Pumpe von demselben abgeschraubt und an der Ausströmungsöffnung des Gases eine Kühlschlange befestigt, welche sammt dem Recipienten

in dieselbe Wassermasse eines Calorimeters eingetaucht war (Fig. 26). Ausserhalb des Calorimeters wurde das Gas in die pneumatische Wanne unter eine mit Wasser gefüllte Glocke P geleitet und dort aufgefangen.

Fig. 26.



Um uns über dieses Experiment Rechenschaft geben zu können, setzen wir voraus, dass das comprimirte Gas in eine cylindrische Röhre eingeschlossen sei, die an einem Ende durch eine feste Wand, am anderen durch einen ohne Reibung beweglichen Kolben geschlossen sei. Wir nehmen ausserdem an, dass der Anfangsdruck p_1 einen solchen Werth habe, dass das Gas bei seiner Ausdehnung bis ans Ende der Röhre genau auf den Atmosphärendruck p_0 gelangt. Ausserdem setzen wir endlich voraus, dass die Temperatur dadurch constant erhalten werde, dass der Apparat in eine genügend grosse Wassermenge eintaucht.

Hat man anfangs den Kolben durch einen äusseren Druck p_1 in Ruhe erhalten und befreit ihn nun von diesem Drucke, so wird er sich nach dem offenen Ende der Röhre zu bewegen. In irgend einem Momente seines Weges ist er zwei Kräften unterworfen, dem atmosphärischen Drucke p_0, welcher auf die äussere Fläche wirkt, und dem augenblicklichen inneren Drucke des Gases.

Bezeichnet s den Querschnitt der Röhre, p den augenblicklichen inneren Druck (in Kg), p_0 den Atmosphärendruck (in Kg) auf die Flächeneinheit, so ist:

$$s \,.\, (p - p_0)$$

in irgend einem Augenblicke die bewegende Kraft, welche auf den Kolben wirkt.

Nach einem bekannten Satze der Mechanik ist die lebendige Kraft in einem Augenblicke gleich der Arbeit, welche die bewegende Kraft geleistet hat. Daraus folgt, dass am Ende der Röhre der Kolben mit einer Geschwindigkeit v entweicht, welche durch die Gleichung der lebendigen Kraft bestimmt ist:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = m \cdot \int_x^l s \cdot (p - p_0) \cdot dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12)$$

Hierin bedeutet m die Masse des Kolbens, x und l die Entfernung der inneren Fläche des Kolbens von der festen Wand bei den inneren Drücken p_1 und p_0.

In demselben Augenblicke, in welchem der Kolben die Röhre mit der Geschwindigkeit v verlässt, wird der Druck im Inneren p_0; es tritt also Gleichgewicht zwischen der inneren und äusseren Luft ein.

Es würde durch das Experiment also Folgendes vor sich gehen:

1. wird eine Gasmasse von einem Drucke, der höher als der Atmosphärendruck ist, auf den Druck einer Atmosphäre gebracht;

2. wird der Angriffspunkt des äusseren Druckes $s . p_0$ um eine Länge $(l - x)$ zurückgeschoben, d. h. es wird eine äussere Arbeit gleich:

$$s \cdot p_0 \cdot (l - x)$$

geleistet;

3. tritt eine Quantität äusserer Energie als lebendige Kraft auf, welche gleich ist:

$$\int_x^l s \cdot (p - p_0) \cdot dx.$$

Setzen wir aber voraus, dass in jedem Augenblicke auf der Umfläche des Kolbens eine solche Reibung stattfindet, dass durch dieselbe die Geschwindigkeit verhindert wird sich zu vergrössern, so wird der Kolben die Röhre mit einer zu vernachlässigenden Geschwindigkeit verlassen, und die durch den Process entwickelte äussere Energie reducirt sich auf eine äussere Arbeit, welche gleich $s \cdot p_0 \cdot (l - x)$ ist. Durch die Reibung wird eine Wärmemenge erzeugt werden, die genau dem Verluste des Kolbens an lebendiger Kraft entspricht. Die Wärmeabsorption, die man beobachtet, kann also lediglich der Production äusserer Arbeit zugeschrieben werden.

Unter diesen Verhältnissen wird also die durch die Ausdehnung des Gases absorbirte Wärmemenge kleiner sein, als die, welche bei einer entsprechenden Compression entbunden wird, denn sie entspricht einer viel kleineren mechanischen Arbeit. Der Unterschied zwischen beiden ist gleich dem Verluste des Kolbens an lebendiger Kraft, also gleich:

$$\int_x^l s \cdot (p - p_0) \cdot dx.$$

Diesen Unterschied wollen wir berechnen. Führt man die alten Veränderlichen ein, so ist, da $s \cdot dx = dv$, gleich dem Volumenelemente,

$$\int_x^l s \cdot (p - p_0) . dx = \int_{v_1}^{v_0} (p - p_0) . dv = - p_0 . (v - v_1) + \int_{v_1}^{v_0} p \cdot dv.$$

Verfährt man unter dem Integral wie in Gleichung 10), so ist:

$$\int_x^l s \, . \, (p - p_0) \, . \, dx = - p_0 \, . \, (v_0 - v_1) + v_0 \, . \, p_0 \, . \, lognat \, \frac{v_0}{v_1} \, .$$

Fügt man dieses Resultat zum Werthe der äusseren Arbeit, welche während der Ausdehnung geleistet worden ist, und beachtet:

$$s \, . \, p_0 \, . \, (l - x = p_0 \, . \, (v_0 - v_1),$$

so findet man:

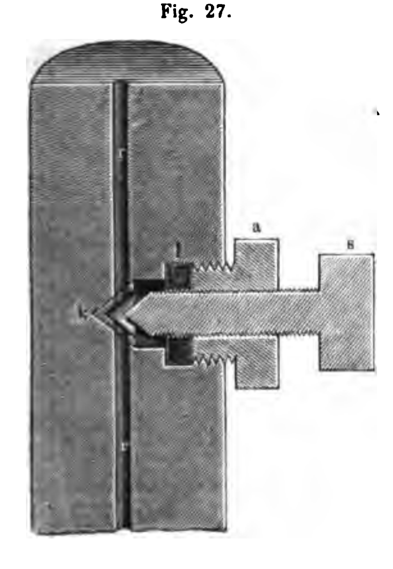
$$v_0 \, . \, p_0 \, . \, lognat \, \frac{v_0}{v_1}$$

und das ist (vergl. Gleichung 11) genau der Werth der äusseren Arbeit, welche aufgewendet werden musste, um das Volumen v_0 auf v_1 zu comprimiren.

Die Versuche Joule's sind so angeordnet, dass durch die Ausdehnung des Gases keinem Körper des Systemes lebendige Kraft ertheilt wird. Während die Luft das Calorimeter verlässt, hat sie nur einen äusserst geringen Ueberdruck über den Atmosphärendruck, sie gelangt daher unter die Glocke des Auffangapparates mit einer Geschwindigkeit, die vernachlässigt werden kann.

Um dieses Resultat zu erzielen genügt es, dem ausströmenden Gase ein erhebliches Hinderniss in den Weg zu legen, durch welches eine enorme Reibung veranlasst wird; hierdurch werden die Geschwindigkeiten der Moleküle zerstört und dem Calorimeter ein Theil der Wärme zurückgegeben, die ihm geraubt worden war. Eine besondere Art von Hähnen, deren sich Joule bei seinen Versuchen bediente, gestattete ihm sehr leicht, die nöthige Reibung herzustellen und zu reguliren.

Fig. 27.



Figur 27 zeigt seine Einrichtung. Durch eine Messingschraube *a* wird gegen die Bodenfläche einer Vertiefung in der Röhre *r* eine kreisrunde Lederscheibe *l* gepresst. Eine Stahlschraube *s*, deren Ganghöhe viel kleiner ist, als die der Messingschraube, geht durch diese hindurch und mit starker Reibung auch durch die Lederscheibe *l*. Ihre Spitze endlich legt sich in eine kleine conische Vertiefung *k* des weichen Metalles der Röhre. Durch Drehen der Schraube *s* kann man sowohl einen hermetischen Verschluss der Röhre herstellen, als auch die Ausflussöffnung gleich der lichten Weite der Röhre *r* machen.

Diese Einrichtung, welche Joule sehr empfiehlt, ist späterhin von Regnault in seinen Untersuchungen über die specifische Wärme der Gase mit Vortheil verwendet worden; sie gestattet durch passendes Reguliren der Ausströmungsöffnung beliebig kleine Ausströmungsgeschwindigkeiten herbeizuführen.

Der Versuch Joule's ist nun von selbst verständlich. Die absorbirte Wärmemenge wurde auf dieselbe Weise bestimmt, wie bei anderen calorimetrischen Messungen. Die geleistete äussere Arbeit war gleich dem aus der Glocke verdrängten Volumen Wasser multiplicirt mit dem Atmosphärendruck.

Die Resultate dreier Gruppen von Versuchen haben auf nachstehende Werthe für das mechanische Aequivalent der Wärme geführt.

Ausdehnung der Luft von

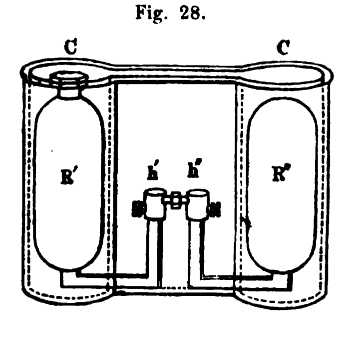
21	bis	auf	1	Atmosphäre	450,9
10	„	„	1	„	447,6
23	„	„	14	„	417,6

Diese Resultate unterstützen die Ergebnisse der ersten Reihe und mit diesen zusammen können sie als Bestätigung der ersten Consequenz angesehen werden, die wir aus der ersten Hauptgleichung (5) für vollkommene Gase gezogen haben.

γ. Dritte Versuchsreihe.

Die anderen Consequenzen jener Gleichung sind durch folgende Versuche bestätigt worden, die viel bemerkenswerther, als die vorhergehenden gewesen sind, weil sie in Widerspruch mit der sehr bekannten Thatsache zu stehen scheinen, dass die Ausdehnung eines Gases immer von einer Erkaltung begleitet sei. Sie zeigten, dass wenn ein Gas eine Volumenänderung erfährt, welche von keiner Entwicklung äusserer Energie begleitet ist, auch weder eine Absorption noch eine Entbindung von Wärme stattfindet.

Fig. 28.



Um dies zu zeigen, verbindet Joule (Figur 28) zwei Recipienten R' und R'', ähnlich denen, die vorher beschrieben worden sind. In dem einen comprimirt er Luft auf 22 Atmosphären, in dem anderen stellt er so viel als möglich einen luftleeren Raum her.

Wurden hierauf die Hähne h' und h'', durch welche beide Recipienten mit einander communiciren konnten, geöffnet, so stürzte sich das

comprimirte Gas in den zweiten und verdoppelte sein Volumen. War der ganze Apparat in ein mit Wasser gefülltes Gefäss C getaucht, so beobachtete man während des ganzen Vorganges nicht die geringste Temperaturänderung. Da das Experiment ein negatives Resultat geben musste, so vermehrte man die Empfindlichkeit des Apparates dadurch, dass man dem Calorimeter eine Gestalt gab, welche gestattete, die Wassermenge auf 7,5 Kg zu reduciren. Aber auch, wenn mit grösster Sorgfalt gearbeitet wurde, blieb das Resultat dasselbe.

Die Arbeit, welche das Gas bei seiner Veränderung leistet, ist nicht absolut Null; denn der Recipient, in welchem man das Vacuum herstellt, enthält immer noch eine kleine Luftmenge, welche die Luftpumpe nicht zu entfernen im Stande ist. Diese kleine Luftmenge wird bei der Ausdehnung des comprimirten Gases von einem sehr kleinen Anfangsdrucke auf 11 Atmosphären gebracht.

Man kann aber leicht zeigen, dass diese Arbeit vernachlässigt werden kann. Setzen wir voraus, die Grenze der Verdünnung sei erreicht, wenn der Druck auf den Quadratcentimeter 0,002 Kg erreicht habe; dies entspricht dem Drucke einer Quecksilbersäule von etwas weniger als 2 Millimeter Höhe. Von diesem Anfangsdrucke wird die Gasmenge auf 11 Atmosphären gebracht, ein Druck, der ungefähr 11 Kilogrammen auf den Quadratcentimeter entspricht. Die Spannung desselben ist also ungefähr 5500 Mal stärker geworden, und die entsprechende Arbeit, die geleistet wird, ist nach Gleichung 11):

$$a' \,.\, 0{,}002 \text{ Kg} \,.\, lognat\ 5500,$$

a' ist hierin das Volumen des Recipienten in Cubikcentimetern.

Man findet für diese Arbeit ungefähr 38 Kilogrammcentimeter oder 0,04 Kilogrammmeter. Der entsprechende Wärmewerth ist ganz unerheblich, da bekanntlich 425 Kilogrammmeter nöthig sind, um eine Calorie zu entwickeln.

δ. Vierte Versuchsreihe.

Die vierte Versuchsreihe erklärt, was in den Experimenten der dritten mit denen der zweiten unvereinbar schien. Betrachtet man in dem letzten Versuche eine Gasmenge in dem mit comprimirter Luft gefüllten Recipienten, die sich bei der Ausdehnung gerade um so viel ausdehnt, dass sie nach Schluss des Versuchs noch den Recipienten ausfüllt, und eine genau gleiche Luftmasse, welche am Schlusse des Versuches den zweiten Recipienten erfüllt; so wird die eine Luftmasse sich bei der Ausdehnung abkühlen, die andere wird durch die Compression erwärmt werden und die beiden erzeugten Wärmemengen müssen einander gleich sein.

Um diese Voraussetzung zu bestätigen, musste Joule den Apparat, der ihm zu den vorhergehenden Versuchen gedient hatte, abändern.

Jeder der Recipienten R' und R'' wurde bis zu den Verbindungsröhren, an denen sich die Hähne h' und h'' befanden, in ein besonderes Calorimeter eingetaucht (Fig. 29). Alsdann wurde eine Temperaturerniedrigung in dem Calorimeter beobachtet, welches den mit comprimirter Luft gefüllten Recipienten enthielt, im anderen dagegen wurde eine Temperaturerhöhung wahrgenommen.

Fig. 29.

Diese Resultate sind leicht zu verstehen; die im ersten Calorimeter absorbirte Wärmemenge dient dazu, dem Gase, welches mit grosser Geschwindigkeit in den vorher entleerten Recipienten strömt, lebendige Kraft mitzutheilen. Diese erlangte Geschwindigkeit geht verloren, theils durch gegenseitige Reibung der Gasmoleküle an einander, theils durch ihren Stoss gegen die Gefässwände und auch durch ihre Reibung an den Oeffnungen der Hähne. Die so zerstörte lebendige Kraft stellt die gesammte Wärmemenge her, welche bei ihrer Bildung absorbirt worden war und man beobachtet daher eine vollkommene Compensation zwischen sämmtlichen producirten Wärmeeffecten.

Obgleich die Versuche mit der grössten Sorgfalt angestellt wurden, ergaben sie doch immer einen kleinen Mehrbetrag von Wärme. Joule schreibt denselben dem Umstande zu, dass der Apparat nicht vollständig in das Wasser tauchte. Es werden jedenfalls beide Theile der Communicationsröhre, die zwischen beiden Calorimetern liegt, durch die Berührung mit der Atmosphäre Temperaturänderungen erfahren. Im ersten Theile der Röhre strebt das durch Entwickelung äusserer Energie abgekühlte Gas sich mit der äusseren Luft in Wärmegleichgewicht zu setzen, absorbirt daher eine gewisse Wärmemenge. Im zweiten Theile wird nur ein Bruchtheil der entwickelten mechanischen Energie in calorische Energie zurückverwandelt; die Temperatur des Gases erhebt sich über die der Umgebung, aber um weniger als es vorher unter dieselbe abgekühlt war. Der Wärmeverlust des zweiten Theiles durch Strahlung genügt also nicht, den Wärmegewinn des ersten Theiles zu compensiren. Hierdurch erklärt sich der kleine Wärmeüberschuss, der bei den Wärmevorgängen beobachtet worden ist.

5. Ueber den Genauigkeitsgrad der vorliegenden Versuche.

Die Versuche Joule's beziehen sich auf Luft, d. h. auf ein permanentes Gas, dessen Eigenschaften, obgleich sie denen eines vollkommenen Gases sehr ähnlich sind, doch ein wenig von denselben abweichen. Will man also beurtheilen können, mit welcher Strenge sich die für voll-

kommene Gase gefundenen Sätze auf wirkliche Gase übertragen lassen, so ist es nôthig, den Genauigkeitsgrad der Versuche selbst zu untersuchen. In dieser Hinsicht verdient lediglich die dritte Versuchsreihe eine besondere Behandlung, da sie die wichtigste und genaueste ist.

Joule glaubt, dass man die Temperatur bis auf $^1/_{360} = 0{,}003$ Grade der Celsius'schen Scala schätzen könne. Um die Wassermasse von 7,5 Kg. um $^1/_{360}$ Grad zu erwärmen, ist $^1/_{48}$ Calorie nöthig, was ungefähr 9 Arbeitseinheiten entspricht. Wenn mithin die Ausdehnung des Gases, welches im Recipienten ein Volumen von 2,25 Liter einnimmt, mit einer Zunahme der inneren Energie um 9 Einheiten verbunden ist, so würde sich dieses Wachsthum der Energie noch vollkommen der Beobachtung entziehen.

Thomson und Joule[1]) berechnen, dass die Wärmemenge, welche der vom Gase bei diesem Experimente geleisteten inneren Arbeit entspricht, eine Aenderung der Temperatur des Calorimeters um 0,003° C. hervorgebracht haben würde. Diese Grösse wird sich also gerade noch der Beobachtung entziehen.

Das vorhin berechnete Resultat kann auch noch unter einer anderen Form dargestellt werden. Man kann nämlich fragen, wenn $^1/_{48}$ Wärmeeinheit der Empfindlichkeitsgrad des Apparates ist, welches ist die kleinste Temperaturänderung der Gasmasse, welche der Apparat noch anzeigt? Es wiegen nun 2,25 Liter Luft von 22 Atmosphären ungefähr 0,064 Kg.; die specifische Wärme der Luft ist 0,238 und wenn x die gesuchte Veränderung ist, so muss:

$$0{,}064 \,.\, 0{,}238 \,.\, x = \frac{1}{48}$$

sein, und daraus ergiebt sich:

$$x = 1{,}4^0 \text{ C.}$$

Es wäre also möglich, dass Luft, wenn sie sich, ohne eine äussere Arbeit zu leisten, von 22 auf 11 Atmosphären ausdehnt, eine Temperaturänderung von 1,4° C. erlitte, welche der Versuch nicht erkennen lassen würde. Es ist schwierig einzusehen, auf welche Weise man eine grössere Genauigkeit erzielen könnte, wenn man Versuche, ähnlich denen Joule's wiederholen wollte. Aus dem Principe der calorimetrischen Messung, welche hier angestellt wird, folgt von selbst, dass die Wassermenge im Calorimeter nicht unbeträchtlich sein kann.

6. Abänderung des Joule'schen Versuches durch Hirn.

Da die von Joule eingeschlagene Versuchsmethode Temperaturdifferenzen der Luft von 1 bis 2 Grad nicht zu erkennen gestattete,

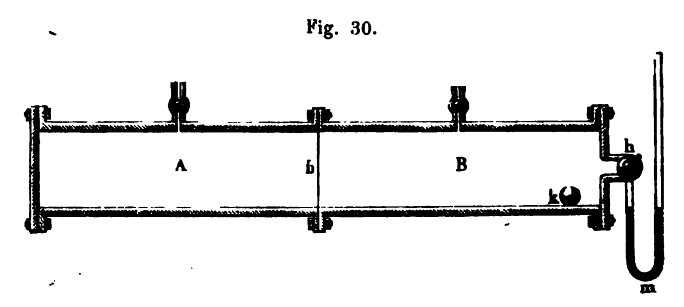
[1]) Man vergleiche überhaupt Joule's und Thomson's Berechnungen dieser Versuche in: Philos. Transact. f. the year 1854, Bd. 144 in: On the thermal effects of fluids in motion.

und es doch von hohem theoretischen Interesse war, zu wissen, ob nicht etwa doch Temperaturänderungen von geringerer Grösse stattfinden, so bemühte sich Hirn ein anderes Verfahren zu ersinnen, welches eine grössere Empfindlichkeit zuliesse.

Es gelang ihm dies dadurch, dass er die zu dem Experimente dienende Luft gleich selbst als thermometrische Substanz verwendete.

Der Apparat Hirn's[1]) bestand aus einem grossen, 4 Meter langen, kupfernen Hohlcylinder, welcher durch eine luftdicht schliessende dünne, leicht zerbrechliche Scheidewand *b* in zwei genau gleiche Hälften *A* und *B* getheilt wurde. (Man sehe Figur 30.)

Fig. 30.



Mit Hülfe einer Saug- und Druckpumpe wurde die Luft aus der einen Hälfte des Gefässes herausgepumpt und dieselbe Luftmenge in die andere Hälfte hineingepresst. Er erhöhte auf diese Weise den Druck auf der einen Seite der Scheidewand *b* auf $1\frac{1}{2}$ Atmosphären und erniedrigte ihn auf der anderen auf $\frac{1}{2}$ Atmosphäre. Hierauf liess er die Scheidewand zertrümmern und sofort stellte sich das Gleichgewicht wieder her. Da die Menge der Luft, welche sich ursprünglich im Gefässe befunden hatte, durch den ganzen Vorgang nicht geändert worden war, so musste unmittelbar nach dem Bruche der Scheidewand *b* auch der ursprüngliche Druck wieder eintreten, wenn nicht die Temperatur der Luft durch den Vorgang geändert worden war.

Ein kleines mit Oel gefülltes Hebermanometer *m* konnte durch einen Hahn *h* mit dem Gefässe in Verbindung gesetzt werden und diente dazu eintretende Druckänderungen zu constatiren. Dieses Manometer *h* sowie beide Hälften des Gefässes standen zuerst lediglich unter dem Drucke der äusseren Atmosphäre. Hierauf wurde der Hahn *h* geschlossen, die Druckdifferenz in beiden Hälften hergestellt, die Scheidewand durch eine kleine Bleikugel *k*, die man gegen diese rollen liess, zertrümmert und im Momente der Explosion das Manometer *m* mit dem Inneren des Gefässes wieder in Verbindung gesetzt.

---

[1]) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur, 2. Aufl., S. 52

Das Manometer blieb im Augenblicke der Explosion stets vollkommen unbeweglich. Eine Druckänderung von 1 Millimeter, und wenn dieselbe auch nur 0,1 Secunde gedauert hätte, würde leicht wahrzunehmen gewesen sein; da das Manometer keine Druckänderung anzeigte, so konnte man daraus schliessen, dass die Temperaturänderung 0,02 Grad nicht erreicht haben konnte.

Jedenfalls zeigt dieser Versuch, dass die innere Arbeit oder Aenderung der inneren Energie, auch bei erheblichen Volumenänderungen permanenter Gase, so gering ist, dass es nicht möglich ist, dieselbe auf directem Wege experimentell nachzuweisen.

7. Die innere Energie eines Gases ist unabhängig vom Volumen.

Regnault[1]) hat die beiden letzten Versuche Joule's wiederholt und hat eine vollkommene Bestätigung ihrer Resultate erhalten. Man kann daher als experimentell bewiesen ansehen, dass ein Gas dieselbe Temperatur behält, wenn es sich ausdehnt, ohne dabei äussere Energie zu entwickeln, dass weder Wärme absorbirt noch entwickelt wird, dass mithin die Aenderung der inneren Energie Null ist. Die innere Energie eines Gases, die mit der Temperatur veränderlich ist, hängt nicht vom Volumen ab, d. h. es besteht in den von uns gewählten Bezeichnungen (man sehe Seite 216) die Gleichung 6:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0 \quad \ldots \ldots \quad 13)$$

Berücksichtigt man diese durch den Versuch gegebene Thatsache und die allgemeine Gleichung:

$$J \,.\, Q = U + \int p \,.\, dv \quad \ldots \ldots \quad 14$$

welche aus dem Grundsatze von der Aequivalenz folgt, so können mit deren Hülfe gewisse bekannte physikalische Eigenthümlichkeiten der Gase von Neuem aufgesucht werden.

Durch totale Differentiation folgt aus derselben:

$$J \,.\, dQ = \frac{\partial U}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial U}{\partial t} \cdot dt + p \,.\, dv$$

oder

$$dQ = \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial U}{\partial t} \cdot dt + \frac{1}{J} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) . dv \quad \ldots \quad 15)$$

Aus dieser und der schon früher benutzten Gleichung (I, C, 52, S. 52):

[1]) Compt. rend. 1853, Bd. XXXVI, pag. 680: Recherches sur les chaleurs spécifiques de fluides élastiques.

$$dQ = c_v \, . \, dt + l \, . \, dv \quad \ldots \ldots \quad 16)$$

leitet man durch Vergleich der Coefficienten von dt und dv ab:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = J \, . \, c_v \quad \ldots \ldots \quad 17)$$

$$\frac{\partial U}{\partial v} = J \, . \, l - p \quad \ldots \ldots \quad 18)$$

Aus der ersten folgt durch Differentiation nach v:

$$J \cdot \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)}{\partial v}.$$

Nun ist aber:

$$\frac{\partial \frac{\partial U}{\partial t}}{\partial v} = \frac{\partial^2 U}{\partial t \, . \, \partial v} = \frac{\partial^2 U}{\partial v \, . \, \partial t} = \frac{\partial \frac{\partial U}{\partial v}}{\partial t}$$

und nach 13):

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0,$$

mithin:

$$\frac{\partial \frac{\partial U}{\partial v}}{\partial t} = 0,$$

folglich:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0 \quad \ldots \ldots \quad 19)$$

d. h.: Bei vollkommenen Gasen ist die specifische Wärme bei constantem Volumen unabhängig von der Dichte.

Aus der Gleichung 16) leitet man ab:

$$J \, . \, l - p = 0.$$

Nach Formel 4) ist aber:

$$c_p = c_v + l \, . \, \frac{\partial v}{\partial t}$$

oder:

$$l = \frac{c_p - c_v}{\frac{\partial v}{\partial t}},$$

setzt man diesen Werth von l ein, so erhält man:

$$p = J \, . \, \frac{c_p - c_v}{\frac{\partial v}{\partial t}}.$$

Nun ist das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz ausgedrückt durch die Formel 1):

$$p \, . \, v = p_0 \, . \, v_0 \, . \, (1 + \alpha \, . \, t)$$

aus ihr folgt durch partielle Differentiation nach t:

$$p \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = \alpha \cdot p_0 \cdot v_0,$$

und wenn man auf $\frac{\partial v}{\partial t}$ reducirt und dies in die obige Gleichung einführt, so entsteht:

$$\frac{c_p - c_v}{v_0} = \frac{p_0 \cdot \alpha}{J} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 20)$$

d. h.: Der Unterschied der specifischen Wärmen bei constantem Drucke und bei constantem Volumen, bezogen auf die Einheit des Volumens ist für alle vollkommenen Gase gleich[1]).

Die Erfahrung hat nun aber gelehrt, dass: die specifische Wärme bei constantem Drucke, bezogen auf die Einheit des Volumens, also: $\frac{c_p}{v_0}$, bei den permanenten Gasen fast ganz gleich ist.

Mit Hülfe der eben gefundenen Formel 20) folgt hieraus unmittelbar: dass auch die specifische Wärme bei constantem Volumen, bezogen auf die Einheit des Volumens, für vollkommene Gase gleich sei.

Folgende kleine Tabelle liefert die Zahlen, welche diese Sätze beweisen. Die Kohlensäure, welche sich am weitesten vom idealen Zustande eines vollkommenen Gases entfernt, zeigt auch die grössten Abweichungen, während die Zahlen der permanenten Gase eine recht leidliche Uebereinstimmung zeigen.

Bei 0° und 760 Millim. Druck	$\frac{1}{v_0}$	c_p	$c_p - c_v = \frac{1}{J} \cdot \alpha \cdot p_0 \cdot v_0$	c_v	$\frac{c_p}{v_0}$	$\frac{c_v}{v_0}$
Wasserstoff . . .	0,08957	3,40900	0,9967	2,4123	0,305	0,216
Sauerstoff . . .	1,42980	0,21751	0,0624	0,1551	0,311	0,211
Luft	1,29318	0,23751	0,0690	0,1685	0,307	0,218
Stickstoff . . .	1,25616	0,24380	0,0711	0,1727	0,306	0,217
Kohlensäure[2]) . .	1,97741	0,187	0,0451	0,1718	0,370	0,340

[1]) In der Form:

$$c_p - c_v = \frac{p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha}{J}$$

ist dies Resultat von Clausius zu einer Zeit (1856) abgeleitet worden, als man noch auf Grund der Versuche von Suermann und von de la Roche und Bérard fälschlich glaubte, dass die specifische Wärme vom Volumen und von der Temperatur abhängig sei.

[2]) Für c_p ist der Werth aus den Angaben Regnault's für verschiedene Temperaturen interpolirt.

B. Gase, wie dieselben in der Natur wirklich vorkommen.

8. Methode von William Thomson.

Man verdankt William Thomson [1]) die Angabe einer sehr empfindlichen Methode, durch welche erkannt werden kann, dass wirkliche Gase sich bei ihrer Ausdehnung anders, als vollkommene verhalten.

Fig. 31.

Die Einrichtung des dritten Joule'schen Versuches führte Thomson auf den Gedanken, die beiden Gefässe, von denen das eine comprimirte Luft enthielt, das andere evacuirt war, durch zwei lange Röhren zu ersetzen und an Stelle des einmaligen Ueberganges einen dauernden Process treten zu lassen.

Communiciren zwei Röhren, die, um die Temperatur constant zu erhalten, in Wasser eingetaucht sind, durch eine sehr enge Oeffnung, und presst man in eine dieser Röhren Luft durch eine Compressionspumpe, während die andere Röhre mit der Atmosphäre in Verbindung steht, so entsteht ein Luftstrom im ganzen Apparate. Zufolge der Wirkung der engen Oeffnung wird sich der Druck von einer Seite dieser Oeffnung zur anderen äusserst rasch ändern, so dass man ihn in einiger Entfernung von dieser Oeffnung als nahezu constant ansehen kann.

Für die folgenden Betrachtungen denken wir uns zunächst einmal die Röhren gerade gestreckt (Figur 31). Es sei p_1 der Werth des Druckes in der ersten, p_0 der entsprechende im zweiten Rohre; O deute die Lage der Oeffnung an, A und A' die Querschnitte, ausserhalb welcher Alles constant ist; m sei die Gasmasse, die sich in jedem Augenblicke zwischen A und A' befindet. Bezeichne ferner $AABB$ das Volumen, welches eine gleiche Gasmasse m im ersten Rohre jenseits des Querschnittes A besitzt, $A'A'B'B'$ das entsprechende Volumen einer Gasmasse m, jenseits des Querschnittes A'.

Betrachten wir in einem beliebigen Momente die Masse $2m$, welche zwischen dem Querschnitte B und A' enthalten

1) Transactions of the Roy. Soc. of Edinburgh Bd. XX, S. 289—298. On a method of discovering experimentally the relation between the mechanical work spent, and the heat produced by the compression of a gaseous fluid.

ist. Nach Ablauf einer kurzen Zeit, deren Grösse man nicht näher anzugeben braucht, befindet sich die ganze Masse zwischen den Querschnitten A und B' eingeschlossen. Die Arbeit der äusseren Drücke zwischen diesen beiden Zeitabschnitten ist, wenn u den Querschnitt bezeichnet:

$$p_1 \,.\, u \times \overline{AB} - p_0 \,.\, u \times \overline{A'B'},$$

d. h. Null, da die Temperatur zwischen A und A' durch das Eintauchen des Apparates in Wasser constant erhalten wird und sich nach dem Mariotte'schen Gesetze die Volumina in beiden Röhren umgekehrt wie die Drücke verhalten.

Hätte eine innere Arbeit stattgefunden, so würde dies die Arbeit sein, welche die Masse m leistet, wenn sie ohne Temperaturänderung aus dem Volumen AB in das Volumen $A'B'$ übergeht. Ist diese innere Arbeit wirklich Null, so findet, während das Gas den Raum AA' durchläuft, eine vollkommene Compensation zwischen den Wärmeerscheinungen statt, deren Sitz das Gas ist. Es wird durch die Reibung des Gases sowohl in sich selbst, als an der Ausflussöffnung genau ebensoviel Wärme erzeugt werden, als durch die Expansion absorbirt worden ist; folglich wird die umgebende Flüssigkeit keine Wärme an den Apparat abzugeben haben. Es zeigt sich mithin, dass man die umgebende Flüssigkeit ganz weglassen kann, und dass das Gas, nachdem es die enge Oeffnung durchlaufen hat, seine ursprüngliche Temperatur wieder annimmt, sobald als es die der Oeffnung sehr nahe liegende Gegend erreicht, in welcher der Druck constant ist.

Umgekehrt kann man aus dem Vorhergehenden schliessen: ist die innere Arbeit, welche die Expansion eines Gases begleitet, wirklich Null, so darf dasselbe durchaus keine Temperaturänderung erleiden, wenn es aus einer Röhre durch eine enge Oeffnung in eine andere fliesst und in diesen Röhren der Druck verschieden ist. Diese Consequenz der Theorie kann äusserst sorgfältig mit Hülfe von Thermometern oder thermoelektrischen Apparaten geprüft werden. Bestätigt sie sich nicht, so kann man daraus schliessen, dass die innere Arbeit, welche die Ausdehnung eines Gases begleitet, nicht vernachlässigt werden kann. Durch passende Wärmemessungen kann die Wärmemenge q bestimmt werden, welche man der Gewichtseinheit Gas mittheilen muss, damit das Gas seine Temperatur beibehält, wenn es die Oeffnung O passirt und somit der Druck p_1 auf p_0 zurückgeführt wird.

Es sei also q diese Wärmemenge, $\varDelta U$ die entsprechende Aenderung der inneren Energie, so ist:

$$J \,.\, q = \varDelta U.$$

Folgt das Gas nicht streng dem Mariotte'schen Gesetz, so findet eine Veränderung der äusseren Energie statt, der man Rechnung tragen muss.

Es seien v_0 und v_1 die Volumina, welche die Gewichtseinheit Gas bei

p_0 und p_1 einnehmen. Die äusseren Arbeiten, welche während des Vorganges geleistet worden sind, werden dargestellt durch $p_0 . v_0$ und $p_1 . v_1$. Die erste ist negativ und absorbirt eine Wärmemenge, welche über die, welche die zweite Arbeit entbindet, einen positiven oder negativen Ueberschuss besitzt. Der Werth dieses Ueberschusses bildet ebenfalls einen Theil der Wärme, welche durch Verminderung der inneren Energie gedeckt werden muss. Mithin:

$$J . q - p_0 . v_0 + p_1 . v_1 = \Delta U.$$

Will man dagegen die Wärmemenge q ausdrücken, welche der Gewichtseinheit Gas zugeführt werden muss, um eine Temperaturänderung des Gases zu hindern, so muss die Aenderung der äusseren Energie $p_0 . v_0 - p_1 . v_1$ der inneren Energie zugefügt werden, und zwar muss $p_0 . v_0$ auf der rechten Seite positiv genommen werden, da es einer Wärmeconsumtion entspricht, die durch einen Zuwachs gedeckt werden muss. Man erhält somit die mit der vorhergehenden übereinstimmende Gleichung:

$$J . q = \Delta U + p_0 . v_0 - p_1 . v_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 21)$$

9. Versuche von W. Thomson und Joule[1]).

William Thomson und Joule haben diese Methode auf verschiedene Gase anzuwenden gesucht. Der Apparat, dessen sie sich bedienten, weicht in seiner Construction ein wenig ab von dem, welchen Thomson erdacht hatte, aber er beruht genau auf denselben Grundsätzen. Eine einfach wirkende Pumpe, welche durch eine Dampfmaschine bewegt wurde, presste unaufhörlich Gas in eine nach Art der Kühlschlangen der Destillationsapparate gewundene Kupferröhre von 0,05 M. innerem Durchmesser und 10 bis 11 M. Länge. Durch eine Röhre von gleichem Durchmesser war diese verbunden mit einer ganz gleichen Kühlschlange. Jedes Schlangenrohr tauchte in ein Gefäss von 1,20 M. Durchmesser, welches mit Wasser gefüllt war. Diese Vorrichtungen dienten dazu, dem Gase eine constante Temperatur zu ertheilen. Die Verbindungsröhre beider Schlangenrohre trug seitlich eine Oeffnung mit Hahnverschluss, durch den man das Gas nach Bedürfniss auch in die Atmosphäre entweichen lassen konnte.

Die zweite Kühlschlange erhielt einen Ansatz, an welchem man jedes beliebige Ausflussrohr befestigen konnte. Ein kleines Manometer mit comprimirter Luft diente dazu, den Druck des Gases unmittelbar vor seinem Ausflusse zu messen.

Eine erste Versuchsreihe hatte nicht Messungen zum Gegenstande,

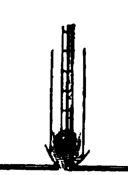
---

[1]) 1. Philosophical Transactions 1853, Bd. 143, Part. III, S. 357—365. — 2. Phil. Transact. 1854, Bd. 144, S. 321—365. On the thermal effects of fluids in motion. — 3. Phil. Transact., 1862, Bd. 152, S. 579—589.

sondern das Studium der Wärmeerscheinungen, welche das Ausströmen eines Gases aus einer engen Oeffnung begleiten.

Auf das äussere Ende der zweiten Kühlschlange befestigte man z. B. eine dünne Platte, in deren Mitte sich eine kreisförmige Oeffnung von 1,2 Mm. Durchmesser befand. Die Pumpe wurde in Bewegung gesetzt und 27 Kolbenstösse in der Minute gegeben, der Druck des Gases, gemessen innerhalb der Röhre kurz vor dem Ausflusse, stieg bis auf 8,4 Atmosphären und blieb dann constant. Die ausströmende Gasmenge wurde vollkommen durch die von der Pumpe hineingepresste Menge compensirt. Man konnte ein constantes Ausfliessen unter niedrigeren Drucken dadurch erhalten, dass man eine kleine Menge Luft durch den seitlichen Hahn entweichen liess, der sich zwischen beiden Kühlrohren befand.

Fig. 32.



Ein empfindliches Thermometer, dessen Gefäss nicht ganz 4 Mm. im Durchmesser besass, wurde aussen an die Ausströmungsöffnung gebracht.

Folgende Beobachtungen lassen erkennen, welche Abkühlung durch die Expansion des Gases und durch die Bildung der lebendigen Kraft, mit welcher die Moleküle begabt werden, herbeigeführt wird.

Druck im Kühlrohre.	Temperatur der Luft		Abkühlung.
	im Kühlrohre.	vor der Oeffnung.	
8,4 Atmosphären	22,00°	8,58°	13,42°
4,9 "	22,00°	11,65°	10,35°
2,1 "	22,00°	16,25°	5,78°

Bei einer weiteren Reihe von Beobachtungen befand sich die Thermometerkugel in der Mitte einer conischen Guttapercharöhre von solcher Gestalt, dass zwischen der Kugel und der Röhre nur ein sehr kleiner Zwischenraum blieb (Fig. 32). Der Theil des Luftstromes, welcher genöthigt ist, diesen engen Weg zu durchlaufen, verliert nahezu seine ganze lebendige Kraft durch Reibung und entwickelt dadurch Wärmemengen, von denen nachstehende Versuche Auskunft geben.

Druck im Kühlrohre.	Lufttemperatur		Erwärmung durch Reibung des Gases.
	im Kühlrohre.	im Guttaperchaschlauche.	
8,4 Atmosphären	22,00°	45,75°	23,75°
4,8 "	22,00°	39,23°	17,23°
2,1 "	22,00°	26,20°	4,20°

Man kann diesem Versuche, welcher die Erwärmung nachweist, welche von der Zerstörung lebendiger Kraft herrührt, verschiedene Gestalt geben. Bringt man z. B. Zeigefinger und Daumen an die Oeffnung und nähert sie, als ob man den Luftstrom zwischen den Fingern kneipen wollte (Figur 33), so bemerkt man einen ziemlich bedeutenden Widerstand und empfindet an den Fingerspitzen eine Temperaturerhöhung, die man nicht länger als fünf bis sechs Secunden aushalten kann.

Fig. 33.



Bringt man ferner einen Finger sehr nahe an die Oeffnung (Figur 34), so dass die Luft nur schwierig zwischen dem Metall und dem Finger entweichen kann, so empfindet man Wärme, was um so erstaunlicher erscheint, als man sich überzeugen kann, dass das Metall um die Oeffnung herum sehr kalt ist.

Fig. 34.

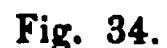


Fig. 35.



Drückt man endlich ein dickes Stück Kautschuk gegen die Oeffnung (Figur 35), so wird die Erhitzung so stark, dass man die Berührung nicht ertragen kann.

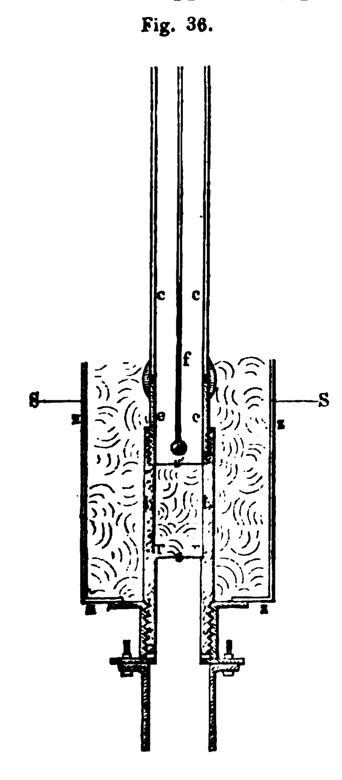
Diese verschiedenen Wahrnehmungen überzeugten Thomson und Joule, dass es unmöglich sei, mit der Oeffnung in dünner Wand genügende Versuche anzustellen, und sie wurden dadurch auf den Gedanken geführt, einen porösen Pfropfen dafür zu setzen, so dass die Luft, unmittelbar nachdem sie ihn durchlaufen, sich unter constantem Drucke befände. Die Form, welche sie endlich definitiv für diesen wichtigen Theil ihres Apparates annahmen, ist folgende (Figur 36):

Ein Cylinder von Buchsbaum *bb* enthielt in seinem Inneren einen Rand *r*, auf welchem ein dünnes Messingsieb *s* ruhte. Auf diese Platte legte man zuerst eine Schicht Baumwolle, Seide oder eine ähnliche, zusammendrückbare Masse. Hierauf legte man dann eine zweite siebartig durchlöcherte Messingplatte s' und presste das Ganze mässig mittelst eines anderen Hohlcylinders *ee* zusammen, der sich in den ersten einschrauben liess. Der poröse Pfropfen, welcher so zubereitet war, bildete einen Cylinder von 69,1 Mm. (= 2,72 engl. Zoll) Höhe und 37,5 (= 1,5 engl. Zoll) Mm. Durchmesser. Der ganze Apparat war am Ende des zweiten Kühlrohres befestigt und gegen Berührung mit dem Wasser, welches dieses Kühlrohr umgab, durch eine Zinnbüchse *z* geschützt. Der frei bleibende Hohlraum dieser Büchse wurde mit Baumwolle ausgefüllt, um jeden Wärmeaustausch durch Leitung zu verhindern. In der Figur bezeichnet *SS* das Niveau des Wassers im Kühlgefässe und *cc* ein Glasrohr, durch welches hindurch man die Angaben des Thermometers *f* beobachten kann.

Zuerst wurde der Einfluss untersucht, den etwaige Störungen der Druckverhältnisse im Kühlrohre ausüben konnten.

Es waren 27,75 Gramm Baumwolle zwischen die Platten des eben beschriebenen Apparates gepresst worden; der Druck im Kühlrohre wurde durch das Spiel der Pumpe auf 2,3 Atmosphären gebracht. Als nun der Hahn in der Verbindungsröhre beider Kühlschlangen soweit als möglich geöffnet wurde, reducirte sich der Druck auf 1,5 Atmosphären. Man war somit im Stande, den Ausflussdruck um $^{8}/_{10}$ Atmosphäre zu variiren.

Fig. 36.



Um aber den Einfluss vorübergehender Druckänderungen im Kühlrohre zu untersuchen, hatte man zuerst den Hahn des Verbindungsrohres offen gelassen bis die Temperatur der ausfliessenden Luft constant geworden war. Alsdann hatte man ihn geschlossen und nach einigen Augenblicken wieder geöffnet. Die Temperaturänderung, die im Luftstrom eintrat, wurde notirt. Die lange Dauer dieser Schwankungen der Temperatur war in der That erstaunlich. Schloss man z. B. den Hahn nur 3,75 Secunden lang, so dauerten sie 3 bis 4 Minuten, bei einem Schliessen des Hahnes während einer Minute entstand eine Schwankung, welche eine Viertelstunde anhielt.

Hierauf verfuhr man entgegengesetzt. Man schloss den Hahn und wartete, bis der Zustand des Gases unveränderlich geworden war, dann öffnete man ihn während kurzer Zeiträume. Die erhaltenen Wirkungen waren noch eine halbe Stunde nach einer solchen vorübergehenden Druckstörung deutlich wahrzunehmen. Wir wollen uns nicht dabei aufhalten, diese Schwankungen der Temperatur zu erklären; es dürfte auch ziemlich schwierig sein, eine vollständige Auseinandersetzung derselben zu geben; jedenfalls aber ist ersichtlich, dass es nöthig war, diesen Einfluss gänzlich aus den Versuchen zu entfernen.

Zu dem Zwecke liess man die Pumpe mit grösstmöglicher Gleichmässigkeit arbeiten und begann die Beobachtungen erst, nachdem dieselbe schon $1^1/_2$ bis 2 Stunden im Gange war.

Von diesem Augenblicke an las man die Temperatur des Bades von 2,5 zu 2,5 Minuten ab, ebenso die des Luftstromes und den Druck, den das Manometer anzeigte.

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungsresultate, die mit nur unvollkommen (durch gebrannten Kalk) getrockneter Luft erhalten wurden; dieselbe enthielt noch ungefähr $^1/_{200}$ ihres Gewichtes Wasserdampf.

	Gewicht und Substanz der Masse des Stöpsels.	Temperatur des Bades, in welches das Kühlrohr tauchte.	Ueberschuss des inneren Druckes über den einer Atmosphäre.	Temperatur der ausströmenden Luft.	Beobachtete Abkühlung. γ	Zahl der Versuche, deren Mittel in die Tabelle aufgenommen ist.
		° C.	Atmosph.	° C.	° C.	
I.	12,38 Baumwolle.	17,006	0,43	16,898	0,108	7
II.	24,75 Baumwolle.	20,125	0,55	19,979	0,146	7
III.	24,75 Baumwolle.	17,744	1,45	17,390	0,354	5
IV.	37,58 Seide.	18,975	1,26	18,610	0,365	4
V.	37,58 Seide.	17,809	2,71	17,102	0,707	8
VI.	47,95 Wirrseide.	15,483	4,18	14,373	1,110	12
VII.	47,95 Wirrseide.	12,734	4,02	11,701	1,033	4

Beim letzten Versuche entwich die Luft nicht direct in die Atmosphäre. Die Glasröhre *CC*, welche in den vorhergehenden Versuchen die Luft hatte frei entweichen lassen, war an ihrem Ende mit einem Deckel verschlossen, der einen Hahn trug. Die Luft entwich also durch eine enge Oeffnung, und im Innern der Glasröhre betrug der Druck ungefähr 1,5 Atmosphäre.

Dividirt man die Grösse der Abkühlung durch die Differenz des inneren und äusseren Druckes, so erkennt man, dass die Ausdehnung der Luft, auch wenn sie keine äussere Arbeit leistet, von einer Abkühlung begleitet ist, und dass diese Abkühlung proportional der Druckänderung ist, welche die Luft erleidet.

Man erhält aus vorstehenden Beobachtungen folgende Werthe δ für die Temperaturerniedrigung, welche einer Druckänderung um eine Atmosphäre entspricht.

		° C.
I.	$\delta =$	0,251
II.		0,266
III.		0,244
IV.		0,289
V.		0,260
VI.		0,265
VII.		0,257
Mittel:	$\delta =$	0,262

$$\delta = \frac{\gamma}{\frac{p_1}{p_0} - 1}$$

Man ersieht ausserdem, dass innerhalb der Beobachtungsgrenzen die

Temperatur des Bades und die absolute Grösse des Druckes keinen merklichen Einfluss haben.

Hierauf ist mit Kohlensäure experimentirt worden. Dieses Gas wurde durch ein Bierfass geliefert, welches 10 Fuss tief war und 8 Fuss im Durchmesser hatte; dasselbe war bis zu einer Höhe von 6 Fuss mit Maische gefüllt, die sich in voller Gährung befand. Das angewendete Gas enthielt also einen erheblichen Antheil von atmosphärischer Luft und Wasserdampf.

Es wurde vorausgesetzt, dass die beobachtete Wirkung gleich der Summe der Wirkungen sei, die man den Antheilen des Gemisches an Kohlensäure und an Luft zuschreiben müsse. Spätere Versuche zeigten zwar, dass diese Voraussetzung nicht ganz richtig sei, jedenfalls haben aber die von Thomson und Joule in nachstehender Tabelle gegebenen Werthe angenäherte Gültigkeit. Dieselben sind unter obiger Annahme für reine Kohlensäure berechnet.

Gewicht und Substanz des Pfropfens.	Ueberdruck im Kühlrohre über eine Atmosphäre.	Aeusserer Druck = 1 Atmosphäre = 10 334 Kg. pro Quadratmeter.	Temperatur des Kühlrohres.	Beobachtete Abkühlung. γ	Zahl der Versuche, deren Mittelwerth die Tafel enthält.
Gr.	Atmosph.	Atmosph.	⁰ C.	⁰ C.	
13,38 Baumwolle.	0,40	1	18,962	0,459	2
27,75 Baumwolle.	1,26	1	20,001	1,446	4
37,58 Seide.	2,53	1	19,077	2,938	3
47,95 Wirrseide.	4,12	1	12,844	5,049	1

Bildet man die Quotienten δ

$$\delta = \frac{\gamma}{\frac{p_1}{p_0} - 1}$$

aus Abkühlung und Differenz des Druckes, so findet man für die drei ersten Versuche:

$$\begin{aligned} & \quad {}^{0}\,\mathrm{C.} \\ \delta &= 1{,}147 \\ &= 1{,}148 \\ &= 1{,}160 \\ \hline \text{Mittel} &= 1{,}151 \end{aligned}$$

und für den vierten $\delta = 1{,}225^0$ C.

Die erhebliche Differenz dieser Resultate zeigt, dass bei Kohlensäure die Temperatur des Bades einen beträchtlichen Einfluss ausübt.

Die Versuche mit Wasserstoff wurden mit einem viel kleineren Ap-

parate angestellt und zeigten unter denselben Umständen eine ungefähr 13 Mal geringere Abkühlung als Luft.

Eine besondere Versuchsreihe hatte endlich den Zweck, den Einfluss der Anfangstemperatur des Gases zu bestimmen.

Es wurde heisser Wasserdampf in das Bad geleitet, in welches die Schlangenrohre eintauchten, und dadurch erhielt man eine Temperatur von nahezu 91,5° C. Die Versuche wurden mit Luft und mit Kohlensäure angestellt. Bei Anwendung des Pfropfens mit Wirrseide erhielt man folgende Resultate:

Name des Gases.	Ueberdruck im Inneren des Apparates über eine Atmosphäre.	Aeusserer Druck gleich einer Atmosphäre.	Anfangstemperatur des Gases.	Abkühlung. γ	$\delta = \frac{\gamma}{\frac{p_1}{p_0} - 1}$
	Atmosph.	Atmosph.	° C.		
Luft	5,10	1	91,578	1,050	0,206
Kohlensäure .	5,10	1	91,516	3,586	0,703

Man erkennt, dass im einen wie im anderen Falle die Abkühlung merklich abnimmt, wenn die Temperatur des ausströmenden Gases zunimmt.

Späterhin haben Thomson und Joule diese Versuche fortgesetzt[1]. Sie haben das Verfahren auch auf andere Gase und Temperaturen des Gases von 0° bis 100° ausgedehnt. Die Untersuchungen haben aber nichts wesentlich Neues ergeben. Es zeigte sich, dass δ nahezu proportional der Temperatur des Bades ist, bei höheren Wärmegraden jedoch etwas rascher abnimmt. Als nicht streng zutreffend erwies sich, wie erwähnt, die frühere Voraussetzung, dass die Abkühlung eines Gasgemisches die Summe der Abkühlungen der einzelnen Bestandtheile sei. Meist ergab sich eine geringere Abkühlung. Vielleicht rührt dies davon her, dass durch die Diffusion des Gases durch den porösen Pfropfen eine Aenderung seiner Zusammensetzung eingetreten war.

9. Berechnung der Veränderung, welche die innere Energie durch die Ausdehnung eines Gases erleidet.

Die Versuche von Thomson und Joule haben gezeigt, dass man innerhalb der Grenzen der Beobachtungen durch $\delta \cdot \left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right)$ die Erniedrigung der Temperatur darstellen kann, welche ein Gas erleidet, wenn

[1]) Phil. Transactions Bd. 152, S. 579 bis 589.

sein Druck von p_1 auf p_0 sinkt; hierbei ist δ die obige aus den Versuchen berechnete Zahl, welche bei derselben Temperatur für jedes Gas eine Constante ist.

Diese Zustandsänderung des Gases vollzieht sich bei Berührung mit Substanzen, welche die Wärme äusserst wenig leiten; sieht man ab von den kleinen Störungen, die durch Leitung entstehen können, so ist die Wärmemenge q, welche der Gewichtseinheit Gas geliefert werden muss, um das Gas auf seine ursprüngliche Temperatur zurückzuführen:

$$q = c_p \cdot \delta \cdot \left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right).$$

Dies ist die Wärmemenge, welche in der Gleichung 21)

$$J \cdot q = \Delta U + p_0 v_0 - p_1 v_1 \quad \ldots \ldots \quad 21)$$

ebenfalls mit q bezeichnet worden ist.

Die Versuche Thomson's und Joule's in Verbindung mit den Messungen Regnault's über die Zusammendrückbarkeit der Gase, gestatten aus Gleichung 21) einen angenäherten Werth der Aenderung ΔU der inneren Energie abzuleiten, welche von der Volumenänderung eines Gases herrührt, wenn dessen Temperatur nahezu unveränderlich bleibt. Setzt man den vorhin erhaltenen Werth von q in diese Gleichung 21) ein, so erhält man:

$$J \cdot c_p \cdot \delta \cdot \left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right) = p_0 \cdot v_0 - p_1 \cdot v_1 + \Delta U \quad . \; . \quad 21^*)$$

worin c_p die specifische Wärme des Gases unter constantem Drucke, δ die von Thomson und Joule bestimmten Zahlen, also 0,262° C. für Luft und 1,151° C. für Kohlensäure bezeichnet.

Anderseits hat Regnault[1]) gezeigt, dass das Volumen v_1 einer

---

[1]) Reye glaubt die Abweichungen der wirklichen Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze durch die Formel:

$$\frac{p}{1 + \pi \cdot p} \cdot (v + R \cdot S) = R \cdot (a + t)$$

darstellen zu können, worin π, S neue Constante, $R = \alpha \cdot p_0 \cdot v_0$ und $a = \frac{1}{\alpha}$ ist. Diese Formel ist abgeleitet aus der Differentialgleichung:

$$\frac{dp}{z + p} = \frac{dt}{a + t} - \frac{1}{J \cdot (a + t)} \cdot \frac{z + p}{c_p - c_v} \cdot dv,$$

worin z dadurch definirt ist, dass $z \cdot dv$ die innere Arbeit bedeutet, welche die Gewichtseinheit Gas bei seiner Ausdehnung um dv absorbirt. Die Ableitung obiger Differentialgleichung setzt voraus, 1) dass bei Gasen z nur eine Function von p sei, 2) dass in Joule's und Thomson's Versuchen die Abkühlung genau proportional der Druckdifferenz sei, 3) dass die specifische Wärme bei Gasen von Druck und Temperatur unabhängig sei.

Die Richtigkeit dieser Voraussetzungen, selbst innerhalb der Versuchsgrenzen, ist mehrfach angezweifelt worden.

Schröder v. d. Kolk weist z. B. (l. c. S. 451) nach, dass das Reye'sche Gesetz nicht vollkommen mit den beobachteten Werthen Regnault's übereinstimmt.

Gasmasse unter dem Drucke p_1 und das entsprechende Volumen v_0 beim Drucke p_0 durch die empirische Formel:

$$\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = 1 + A \cdot \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right) + B \cdot \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right)^2 \quad . \; . \; . \quad 22)$$

zusammenhängen, worin A und B sehr kleine Coefficienten sind, deren Werth für einige Gase ermittelt worden ist. Die Werthe der Coefficienten sind die folgenden:

Für Luft:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{p_0 \cdot v_0} = 1 - 0{,}0011054 \cdot \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right) + 0{,}000019381 \cdot \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right)^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 22a)$$

Für Kohlensäure:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{p_0 \cdot v_0} = 1 - 0{,}0085318 \cdot \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right) - 0{,}0000072856 \cdot \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right)^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 22b)$$

Für Wasserstoff:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{p_0 \cdot v_0} = 1 - 0{,}00054723 \cdot \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right) + 0{,}0000084155 \cdot \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right)^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 22c)$$

Dupré hat dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze die Form gegeben:

$$\frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{v_1 + c}{v_0 + c} = 1 + \alpha \cdot t,$$

worin c eine Constante sein soll, die er Covolumen nennt. Er spricht das Gesetz in dem Satze aus: Bei constanter Temperatur und wenn das Volumen unter normalen Umständen als Einheit genommen wird, sind die elastischen Kräfte der Gase umgekehrt proportional dem Volumen, vermehrt um eine constante Grösse c, die man Covolumen nennt.

Recknagel endlich, der die Kohlensäure unter Zugrundelegung der Regnault'schen Zahlen einer eingehenden theoretischen Untersuchung unterzogen hat, glaubt das Spannungsgesetz derselben in der Form gefunden zu haben:

$$p \cdot v = A_0 \cdot \left[(1 + \alpha' \cdot t\left(1 - \frac{B_t}{v}\right)\right],$$

worin $A_0 = 1{,}00710$, $\alpha' = 0{,}003642$ der Ausdehnungscoefficient des absoluten Gases, d. h. der gemeinsame Grenzwerth, dem sich für niedere Drucke und höhere Temperatur die Ausdehnungscoefficienten aller Gase nähern.

$$B_t = 1{,}00710\ (1 + \alpha' \cdot t)\ \frac{1}{4\ M_t} \qquad \begin{aligned} B_0 &= 0{,}00705 \\ B_{100} &= 0{,}0038 \end{aligned}$$

wobei M_t die Spannkraft des bei t^0 gesättigten Kohlensäuredampfes bezeichnet. Eine Formel für die innere Arbeit hat nur Reye gegeben und zwar:

$$\int_{v_0}^{v_1} z\, dv = \pi \cdot R \cdot (a + t) \cdot (p_0 - p_1).$$

Jochmann hat in einer Abhandlung, betitelt: Beiträge zur Theorie der Gase, Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik und Physik, 1860, Bd. 5, S. 24 bis 39 und S. 96 bis 131, eine sehr treffliche Zusammenstellung und Kritik der hierhergehörigen Arbeiten gegeben. Wir werden später noch ausführlicher auf diese Arbeit zurückkommen.

Aus der Formel 22) leitet man ab:

$$p_1 \,.\, v_1 - p_0 \,.\, v_0 = p_0 \,.\, v_0 \,.\, \left[A.\left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right) + B\,.\left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right)^2\right] \quad . \;. \;23)$$

Setzt man dies in 21) ein, so enthält diese Gleichung nur noch eine einzige Unbekannte, und das ist ΔU.

10. Verhältniss zwischen der inneren und äusseren Arbeit, welche die Ausdehnung eines Gases begleiten.

Wir betrachten zuerst den einfacheren Fall, dass ein Gas, welches zuerst dem Atmosphärendrucke unterworfen ist, eine unendlich kleine Aenderung von Volumen und Druck erleidet.

Die Aenderung der inneren Energie ist dann unendlich klein, ebenso die äussere Arbeit, welche sie begleitet; dass Verhältniss dieser beiden aber strebt einer endlichen Grenze zu, deren Grösse wir jetzt aufsuchen wollen.

Es sei:

$$p_1 = p_0 + h$$
$$v_1 = v_0 - k$$

Die äussere Arbeit, welche während der Aenderung geleistet worden ist, ist nahezu $p_0 \,.\, k$; wenn man Grössen, welche unendlich klein zweiter Ordnung sind, vernachlässigt. Die Aenderung der inneren Arbeit wird dargestellt durch die Formel:

$$\Delta U = J \,.\, c_p \,.\, \delta \,.\left(\frac{p_0 + h}{p_0} - 1\right) + p_1 \,.\, v_1 - p_0 \,.\, v_0.$$

Nun ist aber:

$$p_1 \,.\, v_1 - p_0 \,.\, v_0 = p_0 \,.\, v_0 \,.\, \left[A\,.\left(\frac{v_0}{v_0 - k} - 1\right) + B\,.\left(\frac{v_0}{v_0 - k}\right)^2\right].$$

Werden auch hier die Glieder zweiter Ordnung vernachlässigt, so ist der Werth innerhalb der Klammer: $A \,.\, \frac{k}{v_0}$, man hat mithin:

$$p_1 \,.\, v_1 - p_0 \,.\, v_0 = A \,.\, p_0 \,.\, k \quad . \;. \;. \;. \;. \;. \;. \;24)$$

und wenn man dies einsetzt, und ebenso:

Reye. Die mechanische Wärmetheorie und das Spannungsgesetz der Gase. Göttingen 1861. Hieraus im Auszug Pogg. Ann. Bd. 96, S. 424 bis 429.

Schröder von der Kolk. Ueber die Abweichungen der wirklichen Gase vom Mariotte'schen Gesetz, Pogg. Ann. Bd. 96, S. 429 bis 452.

Dupré. Sur le travail mécanique et ses transformations, Ann. de chim. et de phys. IV. Sér., Bd. I, p. 168, und Sécond mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur l. c. p. 185 etc.

Recknagel. Das physikalische Verhalten der Kohlensäure, Pogg. Ann., Ergänzungsband V, S 563 bis 591.

$$\frac{p_0 + h}{p_0} - 1 = \frac{h}{p_0},$$

so wird:

$$\varDelta U = J \,.\, c_p \,.\, \delta \,.\, \frac{h}{p_0} + A \,.\, p_0 \,.\, k.$$

Es bleibt nun nur noch übrig, h als Function von k darzustellen. Es ist nämlich

$$p_1 \,.\, v_1 - p_0 \,.\, v_0 = v_0 \,.\, h - p_0 \,.\, k$$

und dies combinirt mit 24) giebt:

$$v_0 \,.\, h - p_0 \,.\, k = \mathrm{A} \,.\, p_0 \,.\, k.$$

Hieraus folgt:

$$h = \frac{p_0 \,.\, k}{v_0} \cdot (\mathrm{A} + 1)$$

und

$$\varDelta U = J \,.\, c_p \,.\, \delta \cdot \frac{p_0 \,.\, k}{p_0 \,.\, v_0} \cdot (\mathrm{A} + 1) + \mathrm{A} \,.\, p_0 \,.\, k.$$

Wenn man nun durch die äussere Arbeit $\varDelta L_e$

$$\varDelta L_e = p_0 \,.\, k$$

dividirt, erhält man:

$$\frac{\varDelta U}{\varDelta L_e} = \frac{J \,.\, c_p \,.\, \delta \,.\, (1 + \mathrm{A})}{v_0 \cdot p_0} + \mathrm{A} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 25)$$

Führt man die Rechnung für die drei Gase aus, mit denen Thomson und Joule experimentirt haben, so findet man für den Werth dieses gesuchten Verhältnisses:

$$\text{für Luft} \quad \frac{\varDelta U}{\varDelta L_e} = 0{,}0020 = \frac{1}{500}$$

$$\text{für Kohlensäure} = 0{,}0080 = \frac{1}{125}$$

$$\text{für Wasserstoff} = 0{,}0008 = \frac{1}{1250}$$

Also entspricht der äusseren Arbeit, welche entsteht, wenn das Volumen durch eine geringe Aenderung des Atmosphärendruckes ein wenig variirt, eine gleichzeitige innere Arbeit, welche bei Luft ungefähr $^1/_{500}$ dieser geleisteten äusseren Arbeit ist.

Man bemerkt ferner, dass die innere Arbeit viel grösser bei Luft, als bei Wasserstoff ist, noch erheblich grösser aber bei Kohlensäure.

Die grösste innere Arbeit wird also bei dem Gase geleistet, welches sich am meisten vom vollkommenen Gaszustande entfernt.

Die Kenntniss der eben erhaltenen Resultate ist nöthig, wenn man aus dem Studium der Gase einen zuverlässigen Werth für das mechanische Aequivalent der Wärme ableiten will. Die Formel, welche den

Werth dieses Aequivalentes ergiebt, ist (siehe Abschn. II, B, 19, S. 206):

$$J \,.\, l \,.\, dv = p \,.\, dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad 26)$$

Dieselbe drückt aus, dass die bei der Ausdehnung eines vollkommenen Gases bei constanter Temperatur verbrauchte Wärme als Aequivalent lediglich die äussere Arbeit habe. Diese Formel ist also ungenau, wenn man sie auf wirkliche Gase anwenden will. Die strenge Formel müsste dann lauten:

$$J \,.\, l \,.\, dv = p \,.\, dv \,.\, (1 + \varepsilon) \quad \ldots\ldots \quad 27)$$

wenn ε das Verhältniss der inneren zur äusseren Arbeit bezeichnet. Die wirkliche Einführung dieses Correctionsgliedes in die Rechnung, die früher angestellt worden ist, um das mechanische Aequivalent der Wärme zu berechnen, würde das Resultat nur um wenig verändern. Für Wasserstoff ist diese Correction ganz unerheblich, auch für Luft noch ausserordentlich gering, sie wird aber merklich für Kohlensäure.

Dennoch wäre es voreilig, hiervon praktische Anwendung zu machen, denn die Unsicherheit, welche auf den Bestimmungen der specifischen Wärme bei constantem Volumen ruht, macht jede Correction von so geringer Grösse illusorisch [1]).

Die Grösse des Verhältnisses ε der inneren zur äusseren Arbeit hängt ab von der Grösse der Veränderung,. welcher das Gas unterworfen wird. Zuvor haben wir dasselbe für den Fall einer unendlichen Aenderung berechnet, wir wollen es nun für den allgemeinen Fall einer endlichen Aenderung bestimmen. Die innere Arbeit, welche gleich ist der Aenderung der inneren Energie ΔU wird nach Formel 21*) dargestellt durch:

$$\Delta U = J \,.\, c_p \,.\, \delta \,.\, \left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right) + p_1 \,.\, v_1 - p_0 \,.\, v_0.$$

Die Berechnung derselben bietet keine Schwierigkeit, da alle nöthigen Elemente aus den Versuchen Thomson's und Joule's und denen Regnault's bekannt sind.

Die äussere Arbeit L_e ist die, welche die Ausdehnung eines Gases begleitet, welches ohne Temperaturänderung vom Drucke p_1 zum Drucke p_0 übergeht, sie ist gleich:

$$L_e = \int_{v_1}^{v_0} p \,.\, dv.$$

Nach Formel 22) ist aber:

---

[1]) Es ist daher auch, abgesehen von anderen Irrthümern, die sich in jener Abhandlung finden, noch als verfrüht anzusehen, wenn Baumgartner versucht, auf Grund der von Joule und Thomson gegebenen Zahlwerthe, diese Correction auszuführen.

Baumgartner, Sitzungsbericht der kaiserl. Akad. d. Wissenschaft. Wien. Bd. 38, S. 379 bis 389. Man sehe auch vorher: Anmerkung 13 zu den Vorlesungen, S. 101.

$$p \, . \, v = p_0 \, . \, v_0 \, . \left[1 + \mathrm{A} \, . \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right) + \mathrm{B} \, . \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right)^2\right]$$

oder wenn man die Klammern ausrechnet:

$$p \, . \, v = p_0 \, . \, v_0 \left[(1 - \mathrm{A} + \mathrm{B}) + p_0 \, . \, v_0 \, . \, \frac{(\mathrm{A} - 2\,\mathrm{B}) \, . \, v_0}{v} + \frac{\mathrm{B} \, . \, v_0^2}{v^2}\right].$$

Setzt man nun den Werth von p, der hieraus folgt, in obige Formel für L_e ein, so erhält man:

$$L_e = p_0 \, . \, v_0 \, . \, (1 - \mathrm{A} + \mathrm{B}) \, . \int_{v_1}^{v_0} \frac{dv}{v} + p_0 \, . \, v_0 \, . \, \frac{\mathrm{A} - 2\,\mathrm{B}}{v_0} . \int_{v_1}^{v_0} \frac{dv}{v^2}$$
$$+ \mathrm{B} \, . \, v_0^2 \, . \int_{v_1}^{v_0} \frac{dv}{v^3}$$

oder nach Ausführung der Integration:

$$L_e = p_0 \, . \, v_0 \left\{(1 - \mathrm{A} + \mathrm{B}) \, . \, lognat \, \frac{v_0}{v_1} + (\mathrm{A} - 2\,\mathrm{B}) \, . \left(\frac{v_0}{v_1} - 1\right) + \frac{B}{2} \cdot \left(\frac{v_0^2}{v_1^2} - 1\right)\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 28)$$

Der Werth ε für das Verhältniss der inneren Arbeit $L_i = \Delta U$ zur äusseren Arbeit für den Fall, dass ein Gas ohne Temperaturänderung vom Drucke p_0 zum Drucke p_1 übergeht, ist:

$$\varepsilon = \frac{L_i}{L_e} = \frac{425 \, . \, c_p \, . \, \delta \, . \left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right) + p_1 \, . \, v_0 - p_0 \, . \, v_0}{p_0 v_0 \, . \left\{(1 - \mathrm{A} + \mathrm{B}) \, . \, lognat \, \frac{v_0}{v_0} + (\mathrm{A} - 2\,\mathrm{B}) \, . \left(\frac{v_0}{v_0} - 1\right) + \frac{\mathrm{B}}{2} \, . \left(\frac{v_0^2}{v_1^2} - 1\right)\right\}} \quad 29)$$

Die numerische Rechnung des Werthes ε gestaltet sich ziemlich einfach, da Regnault in seiner Abhandlung sowohl das dem Volumenverhältniss $\frac{v_0}{v_1}$ entsprechende Druckverhältniss $\frac{p_1}{p_0}$, als auch die im Zähler vorkommende Grösse $\frac{p_1 \, . \, v_1}{p_0 \, . \, v_0} - 1$ für verschiedene Gase gegeben hat.

Selbstverständlich hat eine solche Rechnung nur den Zweck, einen ungefähren Ueberblick über die Verhältnisse zu geben.

Für Luft [1]) führt die Rechnung auf folgende Resultate:

---

[1]) Mémoires de l'Académie des sciences, Bd. 21, S. 421..

Verhältniss des End- und Anfangsvolumens: $\frac{v_0}{v_1}$.	Anfangsdruck p_1 (in Atmosph.).	Enddruck p_0 (in Atmosph.).	Verhältniss der inneren zur äusseren Arbeit.
2	1,9978	1	$0{,}0032 = \frac{1}{312}$
4	3,9874	1	$0{,}0057 = \frac{1}{175}$
10	9,9162	1	$0{,}0092 = \frac{1}{109}$
20	19,7199	1	$0{,}0159 = \frac{1}{63}$

Es ist bei dieser Rechnung $\delta = 0{,}262$ nach Thomson und Joule, $c_p = 0{,}23751$ und $p_0 \,.\, v_0 = 7991{,}15$ nach Regnault's Bestimmungen angenommen. Alsdann ergiebt sich z. B. für den Fall, dass sich das Volumen eines Kilogramms Luft, welches unter 19,7198 Atmosphären Druck steht, um das zwanzigfache vergrössert, so dass der Druck = 1 Atmosphäre wird, die innere Arbeit $L_i = 382$ Kilogrammmeter, die äussere Arbeit $L_e = 23980$ Kilogrammmeter.

Für Kohlensäure[1]) erhält man auf dieselbe Weise:

Verhältniss des End- und Anfangsvolumens: $\frac{v_0}{v_1}$.	Anfangsdruck p_1 (in Atmosph.).	Enddruck p_0 (in Atmosph.).	Verhältniss der inneren zur äusseren Arbeit ε.
2	1,9829	1	$0{,}0125 = \frac{1}{80}$
4	3,8974	1	$0{,}0183 = \frac{1}{55}$
10	9,2262	1	$0{,}0295 = \frac{1}{34}$
20	16,7054	1	$0{,}0383 = \frac{1}{26}$

Für Wasserstoff lassen sich ähnliche Rechnungen nicht wohl anstellen, da Thomsen und Joule keine zuverlässigen Angaben über den Werth von δ geliefert haben.

Diese Tabellen zeigen, dass der Werth ε des Verhältnisses der inneren zur äusseren Arbeit zunimmt, wenn die äussere Arbeit zunimmt, also wenn der Druckunterschied grösser wird.

Gleichzeitig ersieht man die Grösse des Fehlers, den man begeht, wenn man die innere Arbeit vernachlässigt, und kann daraus erkennen, welche Versuche noch anzustellen sind. Es kann jede Arbeit im Voraus

---

[1]) Mémoires de l'Académie des sciences, Bd. 21, S. 425.

für unnütz bezeichnet werden, welche lediglich zum Ziele hätte zu zeigen, dass man für kleine Druckänderungen die innere Arbeit, welche die Volumenänderung eines Gases begleitet, vernachlässigen könne; nur solche Untersuchungen haben einen reellen Werth, welche eine genügende Genauigkeit besitzen, um aus ihnen die innere Arbeit erkennen und messen zu können. Ebenso folgt aus diesen Betrachtungen, dass bei Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf Gase vorläufig die innere Arbeit gleich Null angenommen werden kann, wenn man bei einer ersten Annäherung den Verlauf der Erscheinungen nur ungefähr erkennen will. Nach diesen Bemerkungen wenden wir uns zur Behandlung einiger Aufgaben, die sich auf die gewöhnlichsten Veränderungen beziehen, die ein Gas erleidet.

11. Ausdehnung eines Gases ohne Zuführung oder Wegnahme von Wärme.

Wir untersuchen zunächst die Aufgabe: Wie verhält sich ein Gas, welches eine gleichzeitige Aenderung seines Druckes und seines Volumens erfährt, ohne Wärme von aussen zu empfangen oder abzugeben, oder in anderen Ausdrücken, wie verhält sich ein Gas, dessen Druck, Volumen und Temperatur sich in einem Gefässe ändert, in dem es vollkommen gegen Wärmeleitung und Strahlung geschützt ist.

Diese Aufgabe wird angenähert experimentell dargestellt, wenn ein Gas in einem Gefässe, in dem es sich mit wirklichen Wänden in Berührung befindet, mit einer solchen Geschwindigkeit ausgedehnt oder comprimirt wird, dass kein merklicher Wärmeaustausch während der Dauer des Versuches zwischen dem Gase und dem einschliessenden Gefässe eintritt.

Setzt man voraus, dass die Gewichtseinheit Gas eine Volumenänderung dv und eine Temperaturänderung dt erleide, ohne dass ein Wärmeaustausch mit der Umgebung eintritt, so ist die bekannte Formel (Abschnitt I, C, 49, S. 179) anwendbar und da $dQ = 0$ ist, so hat man:

$$l \, . \, dv + c_v \, . \, dt = 0 \quad \ldots \ldots \quad 30)$$

worin l und c_v die früher angegebenen Bedeutungen haben.

Man weiss nun aber, dass für vollkommene Gase (siehe Abschnitt II, B, 19, S. 206)

$$l = \frac{p}{J} \quad \ldots \ldots \quad 31)$$

ist.

Setzt man diesen Werth in 30) ein, so bekommt die Differentialgleichung, welche den Verlauf der Erscheinung bestimmt, die Gestalt:

$$\frac{p \, . \, dv}{J} + c_v \, . \, dt = 0.$$

Das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz ergiebt für p die Gleichung:

$$p = \frac{p_0 \cdot v_0}{v} \cdot (1 + \alpha \,.\, t).$$

Führt man diesen Werth von p ein, so erhält man eine Differentialgleichung, in welcher die Veränderlichen getrennt sind, nämlich:

$$\frac{p_0 \,.\, v_0}{J} \cdot \frac{dv}{v} + c_v \cdot \frac{dt}{1 + \alpha \,.\, t} = 0,$$

aus welcher man durch Integration

$$\frac{p_0 \,.\, v_0}{J} \cdot lognat\ v + \frac{c_v}{\alpha} \cdot lognat\ (1 + \alpha \,.\, t) = H$$

erhält, worin H eine Integrationsconstante bedeutet.

Diese Integration setzt voraus, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen c_v unabhängig von der Temperatur ist; man weiss, dass man alle Ursache hat, für vollkommene Gase[1]) diese Annahme für richtig zu halten.

Sind v_1, p_1, t_1 die Daten am Anfange und v_2, p_2, t_2 die entsprechenden am Ende des Versuches, und man setzt beide in die letzte Gleichung ein, so ergiebt sich für den Anfangszustand:

$$\frac{p_0 \,.\, v_0}{J} \cdot lognat\ v_1 + \frac{c_v}{\alpha} \cdot lognat\ (1 + \alpha \,.\, t_1) = H$$

und für den Endzustand:

$$\frac{p_0 \,.\, v_0}{J} \cdot lognat\ v_2 + \frac{c_v}{\alpha} \cdot lognat\ (1 + \alpha \,.\, t_2) = H.$$

Durch Subtraction dieser Ausdrücke erhält man:

$$\frac{p_0 \,.\, v_0}{J} \cdot lognat\ \frac{v_1}{v_2} = \frac{c_v}{\alpha} \cdot lognat\ \left(\frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{1 + \alpha \,.\, t_1}\right).$$

Geht man auf beiden Seiten von den Logarithmen auf die Numeri über, so entsteht:

$$\frac{v_1}{v_2}^{\frac{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0}{J \,.\, c_v}} = \frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{1 + \alpha \,.\, t_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 32)$$

Fügt man zu dieser Gleichung die Beziehung:

$$p_2 \,.\, v_2 = p_0 \,.\, v_0 \,.\, (1 + \alpha \,.\, t_2),$$

welche die vollkommenen Gase definirt, so sieht man, dass der Zustand des Gases bestimmt und in jedem Moment der Zustandsänderung durch die Werthe der drei Variabelen p_2, v_2, t_2 bekannt ist.

Dieser Formel, die wir eben erhalten haben, kann man eine ein-

---

[1]) Vergl. § 7 dieses Abschnittes.

fachere Gestalt geben, wenn die Gleichung 6), die wir im Anfange dieses Abschnittes für vollkommene Gase gefunden hatten, nämlich:

$$\frac{1}{J} = \frac{c_p - c_v}{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0},$$

berücksichtigt wird. Etwas verändert heisst dieselbe:

$$\frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{p_0 \,.\, v_0 \,.\, \alpha}{J \,.\, c_v}.$$

Die Formel 32) kann also auch folgendermaassen geschrieben werden:

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1} = \frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{1 + \alpha \,.\, t_1}.$$

Nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze, Gleichung 1), ist aber:

$$\frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{1 + \alpha \,.\, t_1} = \frac{p_2 \,.\, v_2}{p_1 \,.\, v_1}$$

oder:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1}{v_2} \,.\, \frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{1 + \alpha \,.\, t_1}.$$

Combinirt man diese Gleichung mit der obigen, so entsteht:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{c_p}{c_v}}.$$

Bezeichnet man, wie das üblich ist, das Verhältniss der specifischen Wärme mit $\varkappa$:

$$\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$$

so ist:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa}$$

oder:

$$p_2 \,.\, v_2^{\varkappa} = p_1 \,.\, v_1^{\varkappa} \quad \ldots\ldots \quad 33)$$

Diese äusserst einfache Gleichung ersetzt in dieser Form das Mariotte'sche Gesetz unter den besonderen Verhältnissen, dass ein Gas sein Volumen und den Druck ändert, ohne Wärme zu absorbiren oder abzugeben.

Diese Formel war schon lange vor dem Auftreten der mechanischen Wärmetheorie von Laplace [1]) und Poisson [2]) aufgestellt worden. Sie

[1]) Laplace, Mécanique céleste, Buch XII, Cap. II, Nr. 7; Ausgabe 1846: Bd. V, S. 183.

[2]) Poisson, Annales de Chim. et de Phys., 2. Ser., Bd. 3, und Traité de mécanique, 2. Aufl., Bd. 2, S. 646.

erhielten dieselbe aus der Annahme, dass das Verhältniss der specifischen Wärmen $\varkappa$ unabhängig von Druck und Temperatur sei.

Diese Voraussetzung schienen die Versuche Gay-Lussac's und Welter's zu beweisen und die Experimentaluntersuchungen der Akademiker über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles zu bestätigen, welche in Frankreich, und unter sehr verschiedenen Druckverhältnissen auf der Hochebene von Quito angestellt worden waren.

Welche Vorstellungen man sich auch vom Wesen der Wärme machen mag, so gilt auch ohne Rücksicht auf die mechanische Wärmetheorie im vorliegenden Falle die Gleichung 30):

$$l \,.\, dv + c_v \,.\, dt = 0$$

und der Werth l genügt immer der Gleichung:

$$l = \frac{c_p - c_v}{\alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0} \cdot p$$

und wenn man hierin einsetzt:

$$\frac{p}{p_0 \,.\, v_0} = \frac{1}{v} \cdot (1 + \alpha \,.\, t),$$

so geht der Ausdruck für l über in:

$$l = \frac{c_p - c_v}{\alpha \,.\, v} \cdot (1 + \alpha \,.\, t).$$

Man bekommt die Differentialgleichung:

$$\frac{c_p - c_v}{\alpha} \cdot \frac{dv}{v} + c_v \cdot \frac{dt}{1 + \alpha \,.\, t} = 0$$

oder:

$$\frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) \cdot \frac{dv}{v} + \frac{dt}{1 + \alpha . t} = 0.$$

Macht man nun Gebrauch von der Voraussetzung, dass $\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$ constant sein soll, so wird die Differentialgleichung unmittelbar integrabel und führt damit auf die Formeln 32) respective 33).

12. Die Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$.

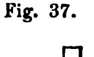
Die Formel $p_2 \,.\, v_2^{\varkappa} = p_1 \,.\, v_1^{\varkappa}$ ist neuerer Zeit mehrfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Cazin bestätigte dieselbe durch seine Arbeit, betitelt: Essai sur la détente et la compression des gases sans variation de chaleur [1]), er fand jedoch, dass dieselbe nur für sehr kleine Druckänderungen gültig sei. Dagegen hat er andere interessante Thatsachen klar gestellt, welche Grund zu einem gewichtigen Einwurfe

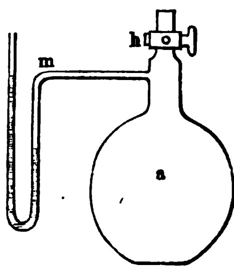
[1]) Cazin, Ann. de Chim. et de Phys. 3. Ser., Bd. 66, S. 206 bis 295.

gegen die Versuche von Clément und Desormes über das Verhältniss der specifischen Wärmen giebt.

Alle vier, Cazin sowohl als früher Gay-Lussac[1]) und nach diesem Clément und Desormes[2]), haben sich im Wesentlichen derselben Methode bedient.

In einem grösseren Ballon a (Figur 37) wurde Luft comprimirt oder verdünnt, und hierauf für einen Augenblick Communication mit der Atmosphäre durch einen Hahn h hergestellt, der eine so weite Bohrung hatte, dass in Bruchtheilen einer Secunde der Gleichgewichtszustand des Druckes im Inneren des Gefässes mit dem der äusseren Luft hergestellt wurde. Die Gleichheit des Druckes im Inneren des Ballons mit dem Atmosphärendruck war aber nicht dadurch eingetreten, dass die Luft im Inneren des Ballons dieselbe Dichtigkeit hatte, wie ausserhalb, sondern dadurch, dass zugleich die schon früher im Ballon enthaltene Luft comprimirt und dadurch erwärmt worden war.


Fig. 37.



Man nahm nun an, dass in dem kurzen Zeitraume, während dessen der Hahn geöffnet war, ein Wärmeaustausch nicht stattgefunden habe, dass derselbe erst nach Schluss des Hahnes eingetreten sei. In Folge dessen fand eine Druckänderung statt; wenn das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen hatte; diese wurde mit Hülfe eines Manometers m gemessen, welches mit dem Ballon in Verbindung stand.

War das Volumen V des Gefässes anfänglich mit Luft unter dem Drucke p_0 von der Temperatur t gefüllt, so ist nach dem Schlusse des Hahnes die Temperatur der Luft t_1, der Druck gleich dem Atmosphärendruck p' geworden und das Volumen V des Gases in V_1 übergegangen.

Nachdem das Gas im Gefässe seine Temperatur wieder mit der der Umgebung ausgeglichen hat, ist das Volumen V_1 unveränderlich erhalten worden und der Druck in p_1 übergegangen.

Wir haben also drei Zustände des Gases zu unterscheiden, der erste ist definirt durch V, t, p_0, der zweite unmittelbar nach Schluss des Hahnes bestimmt durch V_1, t_1, p' und der dritte nach vollzogenem Wärmeaustausch, in dem V_1, t, p_1 die entsprechenden Werthe sind.

Nach Gleichung 29) ist nun aber:

Es besteht für V_1 die Gleichung (man sehe Gl. 33, S. 272):

$$\left(\frac{V}{V_1}\right)^{\varkappa} = \frac{p'}{p_0}.$$

---

[1]) Gay-Lussac und Welter, Ann. de Chim. et de Phys., 2. Ser., Bd. X S. 206.

[2]) Clément und Desormes, Journal de Physique, Nov. 1819.

Hierin ist V, p, p' durch Beobachtung gegeben, V_1 aber lässt sich mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes berechnen, da die Temperatur zu Anfang des Versuches und am Schlusse des gesammten Vorganges dieselbe, nämlich t ist.

Es ist nämlich:

$$V \cdot p_0 = V_1 \cdot p_1,$$

mithin:

$$\frac{V}{V_1} = \frac{p_1}{p_0},$$

und wenn man dies einsetzt:

$$\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\varkappa} = \frac{p'}{p_0},$$

oder wenn man logarithmirt und auf $\varkappa$ reducirt:

$$\varkappa = \frac{\log. p' - \log. p_0}{\log. p_1 - \log. p_0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 34)$$

Gay-Lussac und Welter bestimmten aus solchen Versuchen mit Hülfe obiger Formel für Luft $\varkappa = 1{,}372$; Clément und Desormes zu 1,357; Masson [1]) zu 1,419; Hirn [2]) fand 1,385, Weisbach [3]) 1,4025. Cazin fand nur für sehr geringe Druckdifferenzen von 5 mm $\varkappa = 1{,}41$, was man erwarten sollte; für wachsende Drucke aber nahm die Grösse $\varkappa$ ab.

Die Versuche Cazin's aber zeigten, dass, wenn Gas durch eine grosse Oeffnung aus einem Reservoir in die Atmosphäre oder in ein anderes Reservoir ausströmt, so erreicht es den äusseren Druck, welcher nöthig ist, damit das Ausströmen aufhört, mit einer erheblichen Geschwindigkeit. Hierdurch wird ein Hinausgehen über die Gleichgewichtslage, eine grössere Verdünnung des Gases herbeigeführt; in Folge dessen drängt die äussere Luft dann wieder in das Gefäss zurück, erzeugt hier aus demselben Grunde einen Druck, der grösser als der äussere ist, strömt dann wieder aus u. s. f. Es entsteht somit eine Reihe von Oscillationen auf beiden Seiten der Oeffnung. Hieraus folgt, dass, wenn ein Gas durch einen Hahn entweicht oder in ein Gefäss ausströmt, man je nach der Phase der Oscillation, in welcher der Hahn wieder geschlossen wird, bald grössere, bald kleinere Gasmengen im Reservoir finden kann.

Diese Erscheinung bildet in der That einen gewichtigen Einwurf, den man gegen obige Methode und somit zumal gegen die sorgfältigen Versuche von Clément und Desormes erheben kann.

Später nahm Friedrich Kohlrausch [4]) diesen Weg zur Bestimmung der in der mechanischen Wärmetheorie so wichtigen Zahl $\varkappa$ wieder auf und veränderte die Beobachtungsmethode wesentlich.

---

[1]) Masson, Ann. d. Chim. et d. Phys., 3. Ser., T. 53, p. 268.

[2]) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur, Bd. I, 2. Aufl., S. 69.

[3]) Weisbach, Civilingenieur, Neue Folge, Bd. 5, S. 46 und: Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik und Physik Bd. 4, S. 264 bis 278.

[4]) Kohlrausch, Bestimmung der specif. Wärme der Luft bei constantem Volumen mit dem Metallbarometer. Pogg. Ann. Bd. 138, S. 618 bis 625.

Luft wurde bei diesen Versuchen in einem abgeschlossenen Raume einer plötzlichen Druckänderung unterworfen, indem dieselbe sehr kurze Zeit mit einem grossen Reservoir, in welchem sich Luft unter bekanntem Drucke befand, verbunden wurde; die dabei stattfindende Temperaturänderung des Gases wurde gemessen.

Die Messung dieser Wärmemenge erfolgte, wie schon früher, durch die Druckänderung des Gases selbst.

Die unvermeidlichen Störungen durch Wärmeaustausch, schon während der Zeit der Druckänderung, lassen den Extremdruck des Gases p_0 gar nicht zu Stande kommen. Kohlrausch bestimmte das Gesetz der durch die Wärmeabgabe herbeigeführten Druckänderung mit Hülfe eines Aneroidbarometers, das er ins Gefäss einsetzte. Er bestimmte dieses Gesetz dadurch, dass er genau registrirte, zu welchen Zeitpunkten der Zeiger des Metallbarometers an einem Theilstriche vorüberging. Aus diesem Gesetze schliesst er auf das Druckextrem p_0 zurück.

Die Manometer von Schwefelsäure oder Wasser, welche früher angewendet wurden, gestatten wegen ihrer Hin- und Herschwankungen nicht die kleinen Druckänderungen im Anfange zu bestimmen.

Kohlrausch erhielt bei Anwendung eines Gefässes von 6 Liter Inhalt für kleine Druckdifferenzen im Mittel $\varkappa = 1{,}30$.

Dieses Resultat ist sichtlich zu klein; es rührt dies, wie späterhin Röntgen[1]) durch Versuche, die im Kundt'schen Laboratorium angestellt wurden, nachwies, davon her, dass die relativ zu grosse metallische Oberfläche schon sehr erheblich Wärme während der kurzen Zeit, in welcher die Druckänderung stattfand, zu- oder abführte und davon, dass es nicht gestattet war, das Gesetz der Abkühlung auch auf die Periode fortzusetzen, während welcher der Hahn geöffnet war und die Druckänderung stattfand.

Ausserdem wurde bei diesen fortgesetzten Versuchen erkannt, dass die gewöhnlichen Metallbarometer wegen ihrer Trägheit und elastischen Nachwirkungen für solche feine und rasche Druckmessungen nicht brauchbar seien.

Röntgen bediente sich daher späterhin stets einer kreisförmig gewellten Platte von Neusilberblech, deren Bewegungen er durch ein Schilfstückchen auf einen Spiegel s (Fig. 38) übertrug, aus dessen Winkeländerungen auf die Grösse der Bewegung und damit auf den Druck geschlossen wurde. Ein solcher Druckmesser hat sich bei den Versuchen recht gut bewährt.

Als er die Wandfläche des Compressionsgefässes durch Einlegen von Papierrollen künstlich vergrösserte, ergab sich, dass die Werthe für $\varkappa$ noch tiefer als bei Kohlrausch sanken. Es zeigte sich also, dass durch die Correction die Wärmeänderung durch den Einfluss der Wandungen nicht beseitigt werde.

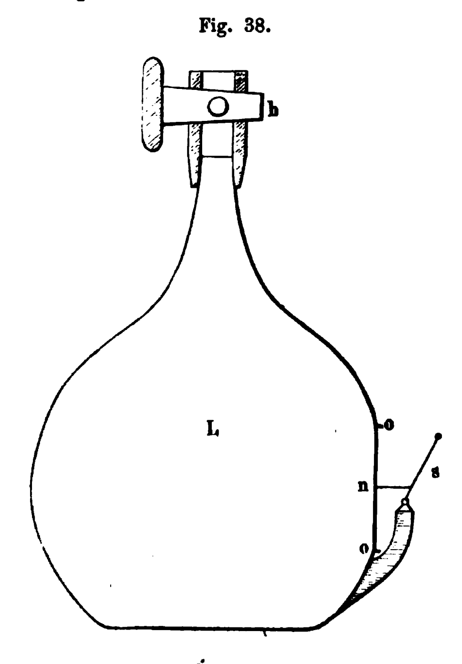
---

[1]) Röntgen, Ueber die Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärme der Luft. Pogg. Ann. Bd. 141, S. 552 bis 566 und Pogg. Ann. Bd. 148, S. 580 bis 624.

Es lag nahe, den Einfluss dieser Correction dadurch zu verkleinern, dass man grössere Gefässe wählte, in denen das Verhältniss der Wandfläche zum Volumen geringer, also günstiger war.

Schliesslich verwendete Röntgen einen Ballon *L* (siehe Figur 38) von 70 Liter Inhalt, bohrte in diesen seitlich eine Oeffnung *o* von 0,115 Meter Durchmesser und kittete in diese die zur Druckmessung dienende Neusilberplatte *n*. An den Hals des Gefässes war ein Hahn *h* mit weiter Oeffnung gekittet, der so eingerichtet war, dass die geringe Oeffnungsdauer am Hipp'schen Chronoskop gemessen werden konnte. Er verfuhr im Uebrigen nach der schon vorher beschriebenen Methode und fand nahezu $\varkappa = 1{,}41$.

Fig. 38.



Es scheint also, dass dieses so modificirte Verfahren wohl geeignet sein könne, genaue Bestimmungen dieser wichtigen Zahl $\varkappa$ für Luft und andere Gase auf diese Weise herbeizuführen.

In der That zeigen die Resultate einer neueren Untersuchung Röntgen's [1]) treffliche Uebereinstimmung, sowohl unter sich, als auch mit Versuchsergebnissen anderer Forscher. Der Apparat, mit dem bei dieser Arbeit operirt wurde, war in der Hauptsache der eben beschriebene (Fig. 38); über einige Abweichungen, welche für das Verständniss unwesentlich sind, möge man die Originalarbeit (a. a. O. S. 583) nachsehen. Für die Beurtheilung der Qualität der Versuche ist es jedoch von Belang zu bemerken, dass Röntgen bei dieser neuen Beobachtungsreihe nicht nur eine Temperaturcorrection anbrachte, sondern dass er auch die Fehler berücksichtigte und aus den Resultaten eliminirte, welche von der elastischen Nachwirkung der als Manometer dienenden, gewellten Neusilberplatte herrühren.

Er erstreckte seine Versuche auf trockne atmosphärische Luft, Kohlensäure und Wasserstoff.

---

[1]) Röntgen, Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Drucke zu derjenigen bei constantem Volumen für einige Gase. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 580 bis 624. (Diese Arbeit konnte erst während des Druckes berücksichtigt werden.)

Als Mittelwerth aus 10 Versuchen ergab sich für:

trockene atmosphärische Luft $\varkappa = 1{,}4053$

mit einem wahrscheinlichen Fehler des Endresultates $= 0{,}00027$.

Für Kohlensäure wurde als Mittel aus 10 Versuchen, mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,00039,

$$\varkappa = 1{,}3052$$

gefunden.

Bei Wasserstoff musste auf die Correction wegen der Wärmeabgabe verzichtet werden, weil die Erwärmung des Gases so rasch vor sich ging, dass dieselbe nicht mit Sicherheit gemessen werden konnte. Die Versuchsresultate müssen daher bei diesem Gase noch mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein.

Es ergab sich:

$$\varkappa = 1{,}385.$$

Die Wiedererwärmung nach dem Abschlusse des Hahnes war überhaupt bei den drei untersuchten Gasen sehr verschieden. Bei Kohlensäure ging sie am langsamsten vor sich, bei Luft wesentlich rascher und bei Wasserstoff, wie erwähnt, so rasch, dass sich die Dimensionen des Apparates als zu klein erwiesen, um eine genaue Bestimmung von $\varkappa$ zuzulassen.

Die specifische Wärme bei constantem Volumen berechnet sich hiernach bei Luft, wenn man mit Regnault $c_p = 0{,}2375$ annimmt, zu:

$$c_v = 0{,}1690.$$

Bei der Kohlensäure dürfte es kaum rathsam sein, eine ähnliche Rechnung für andere Verhältnisse als die des Versuches anzustellen, da uns noch keine genügend genauen Versuche vorliegen, durch welche die Unveränderlichkeit von $\varkappa$ für verschiedene Temperaturen und Drucke bei diesem Gase constatirt, oder das Aenderungsgesetz ermittelt wäre. Bei atmosphärischem Drucke und 19,5 Grad ist nach Regnault für Kohlensäure: $c_p = 0{,}1926$. Hieraus ergiebt sich mit Röntgen's Werth von $\varkappa$:

$$c_v = 0{,}1475.$$

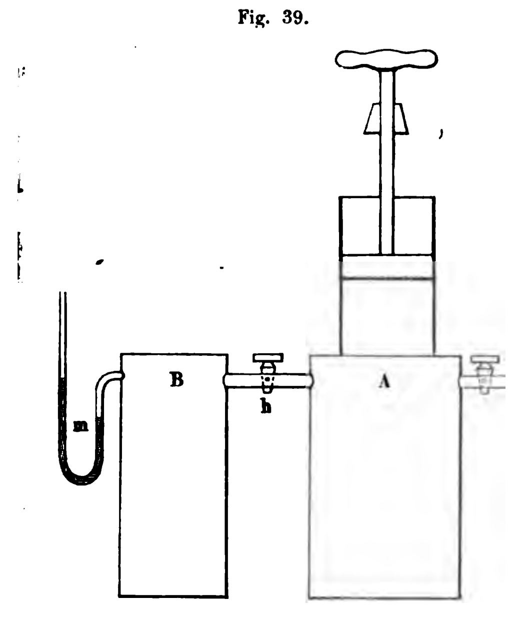
Ein etwas abweichendes Verfahren hat Witte[1]) angegeben, er verbindet nämlich (Figur 39) mit dem Compressionsgefäss A ein zweites Gefäss B, welches unmittelbar, nachdem die Druckänderung stattgefunden hat, mit dem ersteren durch den Hahn h für einen Moment in Verbindung gesetzt wird. Im zweiten Gefässe B, mit welchem ein Manometer m verbunden ist, stellte er vorher den Extremdruck her, den das Gas in Folge der Druckänderung und der hieraus entspringenden Temperaturänderung annimmt. Es hat dies den Vorzug, dass er den Extremdruck, den er durch Wiederholung des obigen Vorganges successive herstellt, mit beliebiger Genauigkeit erhalten kann.

---

[1]) Witte, Ueber die specifische Wärme der Luft bei constantem Volumen, Pogg. Ann. Bd. 138, S. 155 bis 162.

Die vorhergehenden Versuche haben aber gelehrt, dass der Druck p'', der im Gefässe wirklich eintritt, in Folge der Wärmeaufnahme oder -Abgabe während der Druckänderung nicht gleich dem theoretisch vorausgesetzten Drucke p' ist, welcher herbeigeführt werden würde, wenn die gesammte gebildete oder absorbirte Wärme auf Temperaturänderung des Gases verwendet worden wäre.

Fig. 39.



Auch gestattet die Vorrichtung Witte's in der von ihm beschriebenen Gestalt nicht eine Temperaturcorrection anzubringen, um aus dem beobachteten Werth p'' auf den gesuchten p' zu schliessen; das Verfahren dürfte für zuverlässige Bestimmungen kaum geeignet sein.

Als zuverlässigsten Werth, den man für $\varkappa$ erhalten kann, führte man früher den an, der sich aus den Beobachtungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles herleiten lässt.

Für die Schallgeschwindigkeit Ω hat Laplace [1]) die Formel gegeben:

$$\Omega = \sqrt{\frac{g \cdot \sigma \cdot b}{s} \cdot \varkappa},$$

worin b den Druck bedeutet, unter dem das Gas steht, in Millimetern Quecksilberhöhe gemessen, s die Dichtigkeit des Gases unter dem vorhandenen Druck und der herrschenden Temperatur σ die Dichte des Quecksilbers, g die Beschleunigung der Schwere und $\varkappa$ das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen.

Hieraus ergiebt sich:

$$\varkappa = \frac{\Omega^2 \cdot s}{g \cdot \sigma \cdot b} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 35)$$

Setzt man für Ω den Werth ein, welcher übereinstimmend von Regnault [2]) und Le Roux [3]) gefunden worden ist, nämlich für trockene Luft, bei 0° C.:

---

1) Laplace, Mécanique céleste, 12. Bd. Ausgabe v. 1846, Oeuvres Bd. V, S. 145.
2) Regnault, Comptes Rendus Bd. 66, S. 200 bis 220.
3) Le Roux, Ann. de Chim. et de Phys. 4. Serie, Bd. 12, S. 345 bis 418.

$$\Omega = 330{,}7 \text{ Meter},$$

so erhält man:

$$\varkappa = 1{,}3945.$$

Es liegt jedoch nach den theoretischen Untersuchungen von Helmholtz[1]) und Kirchhoff[2]) und den experimentellen Arbeiten von Regnault[3]), Kundt[4]), Schneebeli[5]) und A. Seebeck[6]) nahe zu vermuthen, dass dieser Werth etwas zu klein ist.

Diese neuen Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles beruhen nämlich auf Beobachtungen, die in Röhrenleitungen angestellt worden sind. Es hat sich aber gezeigt, dass sich die Schallwellen in Röhren, und zumal in engen Röhren, in Folge der Reibung der schwingenden Luftmoleküle an den Röhrenwandungen und in Folge des Wärmeaustausches, welcher zwischen der schwingenden Luft und den umschliessenden Wandungen stattfindet, langsamer fortpflanzen, als in freier Luft.

Es ist daher vielleicht rathsamer, zunächst noch immer die genauste unter den in freier Atmosphäre angestellten Beobachtungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles zu Grunde zu legen; es sind dies die Messungen von Moll und van Beck[7]). Auf 0° und trockene Luft reducirt, fanden diese:

$$\Omega = 332{,}8 \text{ Meter}.$$

Hieraus würde man

$$\varkappa = 1{,}4126$$

berechnen.

Man bemerkt, dass die Ungenauigkeit der experimentellen Bestimmungen von Ω noch so gross ist, dass diese Zahl kaum geeignet sein wird, um $\varkappa$ zuverlässiger zu ermitteln, als dies von Röntgen geschehen ist.

Wohl aber sind die Methoden zur Bestimmung des Verhältnisses der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Schalles in verschiedenen Gasen, welche von Dulong[8]), Masson und in neuerer Zeit in ganz veränderter Form von Zoch[9]) und von Kundt[10]) gegeben worden sind, eher geeignet, um mit Hülfe dieser Quotienten und des für Luft ge-

---

[1]) Helmholtz, Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereines zu Heidelberg Bd. III, S. 16.

[2]) Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 134, S. 177.

[3]) Regnault, Comptes rendus Bd. 66, S. 209 bis 220.

[4]) Kundt, Pogg. Ann. Bd. 135, S. 337 bis 372 und S. 527 bis 561.

[5]) Schneebeli, Pogg. Ann. S. 136, S. 296 bis 309.

[6]) A. Seebeck, Pogg. Ann. Bd. 139, S. 104 bis 132.

[7]) Die Versuche von Moll und van Beck sind von Schröder van der Kolk neu berechnet in Pogg. Ann. Bd. 124, S. 453 bis 470.

[8]) Dulong, Ann. de Chim. et de Phys. Serie 1, Bd. 41, S. 113 und Pogg. Ann. Bd. 16, S. 438 bis 479.

[9]) Zoch, Pogg. Ann. Bd. 128, S. 497 bis 512.

[10]) Kundt, Pogg. Ann. Bd. 128, S. 337 bis 355.

fundenen Werthes von $\varkappa$ diese Constanten auch für andere Gase zu bestimmen.

Eine absolute Genauigkeit lässt sich aber auch hier kaum erwarten, da, wie schon vorhin erwähnt wurde, die verschiedenen Gase mit verschiedener Geschwindigkeit ihre Wärme an benachbarte Gasschichten und an feste Körper abgeben.

Bei den Versuchen von Dulong und den späteren von Masson wurde eine Pfeife mit dem zu untersuchenden Gase angeblasen. Aus der Pfeifenlänge leitete man die Wellenlänge, aus der Tonhöhe die Schwingungszahl ab; das Product beider lieferte die Schallgeschwindigkeit.

Die Bestimmung von Schwingungszahlen ist bekanntlich mit sehr erheblichen, unvermeidlichen Fehlern verknüpft; es ist daher als ein wesentlicher Fortschritt anzusehen, dass es Kundt gelungen ist, mit Hülfe der von ihm entdeckten eigenthümlichen Klangfiguren in tönenden Luftsäulen die Wellenlängen unmittelbar zu messen.

In dem von ihm construirten Doppelapparate [1]) konnte er die Wellenlängen für denselben Ton in zwei verschiedenen Gasen unmittelbar mit einander vergleichen und daraus sofort das Verhältniss der Schallgeschwindigkeiten ableiten.

Auf diesem Wege hat Kundt [1]) zunächst für Luft die Constanz von $\varkappa$ für Temperaturen von 0° bis 100° und für Drucke von 400 mm bis 1800 mm Quecksilber constatirt.

Nach einer noch nicht veröffentlichten Beobachtungsreihe ist das Verhältniss der Schallgeschwindigkeit in Kohlensäure zu der in Luft, nach Kundt [2]) gleich: 0,7786. Hieraus findet sich, wenn man mit dem Index 1 die Grössen für Kohlensäure und mit Index 2 die für Luft bezeichnet (man sehe Gleichung 35, S. 279):

$$\Omega_1^2 : \Omega_2^2 = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} : \frac{s_2}{s_1}$$

und hieraus:

$$\varkappa_1 = \varkappa_2 \cdot \left(\frac{\Omega_1}{\Omega_2}\right)^2 \cdot \frac{s_1}{s_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 36)$$

Substituirt man hierin: $\varkappa_2$ nach Röntgen $= 1,4053$, $\frac{\Omega_2}{\Omega_1}$ nach Kundt $= 0,7786$ und $\frac{s_1}{s_2} = 1,5290$ nach Regnault, so findet man:

$$\varkappa_1 = 1,3028.$$

Dies aber stimmt mit dem von Röntgen gefundenen Werthe $\varkappa_1 = 1,3052$ recht gut überein.

Jedenfalls würden genaue Versuche nach dem von Kundt angegebenen Verfahren, welche unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaass-

---

[1]) Kundt, Pogg. Ann. Bd. 135, S. 548 bis 560.

[2]) In der Abhandlung von Röntgen, Pogg. Ann. 148, S. 612.

regeln angestellt wären, zunächst die besten Hülfsmittel sein, um auf indirectem Wege die Grösse $\varkappa$ für verschiedene Gase aus dem für Luft von Röntgen gefundenen Werthe abzuleiten.

Cazin hat, indem er den Versuchsballon a (man sehe Fig. 37 auf S. 274) statt mit der äusseren Luft, mit einem zweiten Ballon in Verbindung setzte und beide Ballons mit demselben Gase füllte, auch directe Messungen von $\varkappa$ für verschiedene Gase angestellt. Es sind gegen seine Beobachtungsmethode jedoch triftige Einwendungen erhoben worden, so dass den Resultaten wohl keine grosse Zuverlässigkeit beizumessen sein dürfte. Wir stellen jedoch, da es zur Zeit noch an besseren Bestimmungen gebricht, die Werthe von $\varkappa$ für einige Gase nach Cazin's Beobachtungen mit den Werthen zusammen, welche sich aus den indirecten Messungen von Dulong und Masson [1]) unter Zugrundelegung der Röntgen'schen Zahl für Luft ergeben haben.

Tabelle der Werthe von $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ für einige Gase.

Namen des Gases.	Werthe von $\varkappa$ nach:		
	Dulong.	Masson.	Cazin.
Sauerstoff	1,402	1,405	1,410
Stickstoff	—	1,405	1,410
Wasserstoff	1,394	1,405	1,410
Kohlensäure	1,326	1,278	1,291
Kohlenoxyd	1,411	1,413	1,410
Stickoxyd	1,331	1,394	1,403
Aethylen	1,229	1,261	1,257
Ammoniak	—	1,304	1,328

[1]) Die Versuche von Zoch erstrecken sich auf Kohlensäure, Wasserstoff und Gemische dieser Gase; jedoch weichen die Werthe so weit von den Angaben der übrigen Beobachter ab, dass man sie kaum für geeignet halten kann, zur Berechnung der Werthe von $\varkappa$ zu dienen.

C. Ausströmen von Gasen.

1. Allgemeines und Historisches.

Die Behandlung, welche das Problem vom Ausflusse der Gase früher in den Lehrbüchern der reinen Mechanik fand, war höchst unvollkommen, weil man die Wärmeerscheinungen, welche in der Nähe der Ausflussöffnung stattfinden, unbeachtet liess. Man kann jetzt an der Hand der Formeln der mechanischen Wärmetheorie die Lösung wieder vornehmen und gelangt zu Resultaten, welche mit den Versuchen genügend übereinstimmen, sofern man nur solche Annahmen macht, welche den Bedingungen des Problems besser entsprechen, als die Voraussetzungen der früheren Theorie, und nur solche, welche mit den Eigenschaften der Gase nicht im Widerspruche stehen.

Betrachtet man die Aufgabe in ihren Einzelheiten, so zeigt dieselbe eine ausserordentliche Verwickelung; wir werden uns daher auch hier, wie bei allen theoretischen, analytischen Betrachtungen ähnlicher Probleme darauf beschränken müssen, einige sehr einfache Fälle zu untersuchen, Fälle, in welchen sich die Erscheinung von allen nebenhergehenden Einflüssen, von denen sie in Wirklichkeit stets begleitet ist, befreit, in einer idealen Einfachheit darstellt. Hierdurch wird die Lösung der Aufgabe leicht und man gelangt zu Formeln, welche zwar den Gang der wirklichen Erscheinung nicht vollständig darstellen, deren Genauigkeit aber meist dem praktischen Bedürfnisse genügt, und welche mit Vortheil als Typen für die empirischen Formeln dienen können, welche dazu bestimmt sind, die Gesetze der wirklichen Erscheinung darzustellen.

Die älteren Formeln rühren noch von Toricelli und Bernoulli her, welche besonders den Ausfluss tropfbarer Flüssigkeiten untersucht haben. Man dankt G. Zeuner, der sich auch sonst sehr hervorragende Verdienste um die Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie erworben hat, eine sehr befriedigende Lösung fast aller hierher gehörigen Aufgaben. Zumal der Ausfluss der Dämpfe und die damit zusammenhängende Theorie des Dampfblasrohres und der Dampfstrahlpumpe haben durch diesen Schriftsteller zum ersten Male eine erschöpfende Darstellung gefunden [1].

---

[1] Zeuner, Das Locomotiven-Blasrohr, Zürich 1863, S. 58 bis 168 und: Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., 1866, S. 158 bis 205.

2. Ableitung der allgemeinen Formel.

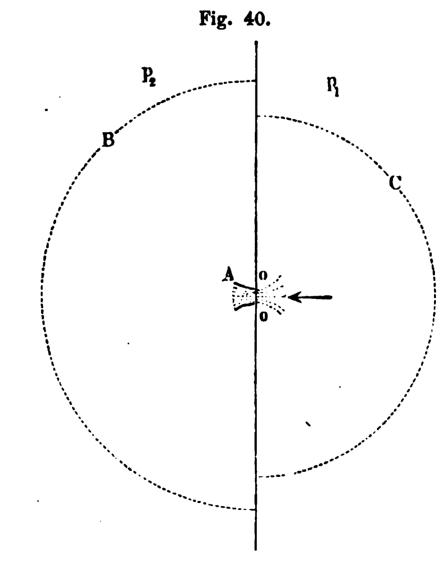
Wir wollen zunächst zwei unbegrenzte Gasmassen betrachten, welche verschiedenen Druck besitzen und durch eine Scheidewand getrennt sind, in welcher sich eine sehr kleine Oeffnung befindet. Das Gas strömt aus dem Raume, in dem ein höherer Druck herrscht, in denjenigen über, in welchem der Druck niedriger ist; da man aber voraussetzt, dass beide Gasmassen unbegrenzt sind, so bleibt nichtsdestoweniger der Druck auf beiden Seiten der Mündung unverändert.

Wenn die Gasmassen nicht unendlich gross sind, so bleiben diese Bedingungen wenigstens einen unendlich kleinen Zeitraum hindurch dieselben, und die Infinitesimalrechnung gestattet alsdann, diesen Fall auf den vorigen zurückzuführen.

Wir wollen den grösseren der beiden Drucke mit p_1, den niedrigeren mit p_2 bezeichnen.

Die Erfahrung lehrt, dass schon in sehr geringer Entfernung von einer kleinen Oeffnung der Druck des entweichenden Gases den Werth p_2 annimmt. Wir construiren (man sehe Fig. 40) eine sehr kleine Oberfläche A, von welcher an der Druck des Gases in dem links befindlichen Raume diesen Werth p_2 besitzen mag. Bekanntlich vermindert sich diese Geschwindigkeit des ausströmenden Gases in Folge der Ausbreitung des Strahles im Verhältnisse als sich der Gasstrom von der Ausströmungsöffnung entfernt, und man begreift, dass, wenn man nur eine genügende Entfernung wählt, im zweiten Mittel eine Oberfläche B construirt werden kann, an welcher die Geschwindigkeiten der verschiedenen Moleküle unmerklich sind. Es ist ferner ebenso leicht einzusehen, dass es im ersten Mittel eine ähnliche Oberfläche C geben wird, von welcher an man ebenfalls die Geschwindigkeit des zur Mündung o strömenden Gases vernachlässigen kann.

Fig. 40.



Es soll nun vorausgesetzt werden, dass die Ausströmungserscheinung bereits den Beharrungszustand der Bewegung erreicht habe und wir wollen untersuchen, welche Geschwindigkeit das Gas auf der Oberfläche A

besitzt, auf welcher der Druck p des ausströmenden Gases gleich p_2 geworden ist.

Was geschieht, während eine Gewichtsmenge Gas, welche gleich $d\pi$ ist, durch diese Oberfläche A hindurchgeht?

Das Gas, welches sich in der Nähe der Oberfläche C befindet, schreitet sehr langsam vorwärts und eine Gewichtsmenge $d\pi$ des Gases tritt unter einem Drucke p_1 in diese Oberfläche ein, es wird somit eine positive Arbeit L geleistet.

Es ist

$$L = p_1 \,.\, v_1 \,.\, d\pi \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

wenn man mit v_1 das Volumen der Gewichtseinheit des Gases beim Druck p_1 und der Temperatur t_1 bezeichnet.

Die Richtigkeit dieser Behauptung lässt sich leicht erweisen. Denn bezeichnen wir mit ω den Inhalt der begrenzenden Oberfläche B, so ist der Gesammtdruck auf dieselbe $\omega \,.\, p_1$; nennen wir ferner $d\sigma$ den Abstand, in welchem man eine zu B parallele Oberfläche B' ziehen muss, damit zwischen B und B' die Gewichtsmenge $d\pi$ des Gases Platz findet, so wird die Arbeit, welche geleistet wird, wenn $d\pi$ durch die innere der beiden Flächen hindurchgeht, gleich:

$$p_1 \,.\, \omega \,.\, d\sigma.$$

Nun ist aber:

$$\omega \,.\, d\sigma = V$$

das Volumen der Gewichtsmenge $d\pi$ des Gases im rechts befindlichen Raume ausserhalb und auf der Fläche C. Bei gleichem Druck p_1 und gleicher Temperatur t_1 verhält sich aber V zu v_1, d. i. dem Volumen der Gewichtseinheit, wie sich die Gewichte verhalten, also wie $d\pi$ zur Einheit; aus dieser Proportion:

$$V : v_1 = d\pi : 1$$

findet man:

$$V = v_1 \,.\, d\pi,$$

setzt man dies ein, so hat man:

$$\omega \,.\, d\sigma = v_1 \,.\, d\pi$$

und hieraus

$$d\sigma = \frac{v_1 \,.\, d\pi}{\omega}.$$

Führt man nun diesen Werth von $d\sigma$ in den Ausdruck für die Arbeit ein, so hebt sich ω weg, und man erhält:

$$L = p_1 \,.\, \omega \,.\, d\sigma = \frac{p_1 \,.\, v_1 \,.\, d\pi \,.\, \omega}{\omega} = p_1 \,.\, v_1 \,.\, d\pi,$$

wie oben behauptet wurde.

Während somit die potentielle Energie des Gases um die Grösse $p_1 \,.\, v_1 \,.\, d\pi$ vermindert wird, erleidet das Gas zwischen den Oberflächen

C und A eine Reihe von Umwandlungen, durch welche sich Druck, Volumen und Temperatur des Gases ändern.

Wir wollen annehmen, und das ist für die Allgemeinheit der Betrachtung keine Beschränkung, dass diese Umwandlung von einer Wärmeabsorption begleitet sei. $Q \,.\, d\pi$ mag die Wärmemenge sein, welche von dem Gasgewichte $d\pi$ aufgenommen wird. Dadurch wird die calorische Energie der benachbarten äusseren Körper eine Verminderung um $J \,.\, Q \,.\, d\pi$ erfahren. Diese Grösse muss zu $p_1 \,.\, v_1 \,.\, d\pi$ hinzugefügt werden, um die Verminderung der Gesammtenergie zu ergeben.

Diese Verminderung muss nach dem Grundsatze von der Constanz der Energie eine genau gleiche Zunahme der Gesammtenergie des Systems zur Folge haben, und diese besteht aus vier Theilen: 1. Aus dem Anwachsen der inneren Energie, welche das Gas zwischen den Oberflächen C und A erleidet, ein Wachsthum, welches wir mit $U \,.\, d\pi$ bezeichnen wollen (U bezieht sich wiederum, wie vorhin schon Q, auf die Gewichtseinheit). 2. Aus einer Zunahme der kinetischen Energie, der lebendigen Kraft des Gases, welche an der Oberfläche A mit einer gewissen Geschwindigkeit ankommt. Dieser Zuwachs der kinetischen Energie kann durch $\frac{d\pi}{g} \cdot \frac{w^2}{2}$ (halbes Product aus Masse: $\frac{d\pi}{g}$, mal Quadrat der Geschwindigkeit: w^2) dargestellt werden, wenn man mit w die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle bezeichnet und unter g die Beschleunigung der Schwere versteht. Wahrscheinlich besitzt gar nicht jedes der an der Oberfläche A ankommenden Moleküle diese Geschwindigkeit w, aber die Geschwindigkeit der einzelnen Moleküle wird nicht weit von diesem Mittelwerthe abweichen. Der dritte Theil ist die Energie $J \,.\, q \,.\, d\pi$, welche der Wärmemenge $q \,.\, d\pi$ entspricht, die durch die Reibung des Gases an der Ausflussmündung o durch Wirbelbildungen und durch die innere Reibung entbunden wird. 4. Kommt noch die Zunahme der potentiellen Energie des Druckes p_2 hinzu, da dessen Angriffspunkt durch das Eintreten des Gasgewichts $d\pi$ in dem Raume zwischen den Oberflächen A und B um einen gewissen Weg verschoben wird. Sei v_2 das specifische[1]) Volumen des Gases unter dem Druck p_2 und bei der Temperatur t_2, welche in dem links gelegenen Raume jenseits der Fläche A herrschen, so ist (mit Rücksicht auf die Betrachtungen, durch die wir Gleichung 1) begründet haben) $p_2 \,.\, v_2 \,.\, d\pi$ diese Zunahme der Energie.

Nach dem Grundsatze von der Constanz der Energie muss:

$$p_1 \,.\, v_1 \,.\, d\pi + J \,.\, Q \,.\, d\pi$$
$$- \left(U \,.\, d\pi + \frac{w^2 \,.\, d\pi}{2\, g} + J \,.\, q \,.\, d\pi + p_2 \,.\, v_2 \,.\, d\pi \right) = 0 \quad . \quad 2)$$

sein.

---

[1]) Für Volumen der Gewichtseinheit werden wir häufig den Ausdruck specifisches Volumen gebrauchen.

Vernachlässigt man zunächst die durch die Reibung entbundene Wärmemenge q, so opfert man allerdings einen gewissen Grad von Genauigkeit, da aber q jedenfalls klein ist und wir über Ausflusserscheinungen überhaupt nur sehr mangelhafte Kenntnisse besitzen, so wird die Annäherung unserer Formel an die Wahrheit noch immer eine genügende bleiben. Man erhält dann:

$$p_1 . v_1 + J . Q = U + \frac{w^2}{2\,g} + p_2 . v_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

3. Die Specialisirung der Formel für vollkommene Gase.

Die Grösse Q kann leicht berechnet werden, es ist dies die Wärmemenge, welche von der Gewichtseinheit Gas bei einem Vorgange aufgenommen wird, in welchem Anfangs- und Endzustand und alle zwischenliegenden Zustände des Körpers vollkommen bekannt sind, es ist mithin:

$$Q = \int (l . dv + c_v . dt) = c_v\,(t_2 - t_1) + \int_{v_1}^{v_2} l . dv.$$

Ebenso leicht lässt sich U aus den gegebenen Werthen ableiten. Denn man weiss, dass für vollkommene Gase die Zunahme der inneren Energie lediglich von der Anfangs- und Endtemperatur abhängt und bezogen auf die Gewichtseinheit durch:

$$U = J . c_v . (t_2 - t_1)$$

(man sehe III, Abschn. A, 3, S. 238, Gleichung 9) dargestellt wird.

Die Gleichung 3) geht daher, wenn man die erhaltenen Werthe einsetzt, in die folgende über:

$$p_1 . v_1 + J . c_v . (t_2 - t_1) + J . \int_{v_1}^{v_2} l : dv = J . c_v . (t_2 - t_1)$$
$$+ \frac{w^2}{2\,g} + p_2 . v_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Berücksichtigt man ferner, dass (man sehe Abschn. III, A, 7, S. 252, Gleichung 18):

$$l = \frac{p}{J}$$

ist, so erhält man für den Ausfluss unter constantem Drucke die Gleichung[1]):

$$\frac{w^2}{2\,g} = \int_{v_1}^{v_2} p . dv + p_1 . v_1 - p_2 . v_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

[1]) Auf den Zusammenhang dieser Gleichung mit den Formeln der mechanischen Wärmetheorie hat zunächst G. Zeuner in seiner Schrift: „Das Locomotiven-Blasrohr“,

Durch diese Gleichung ist die Geschwindigkeit w, mit welcher sich das Gas durch die Oberfläche A hindurchbewegt, vollständig bestimmt, es ist dies ein Ausdruck von auffallender Einfachheit. Wie schon vorhin erwähnt, liegt die Oberfläche A sehr nahe an der Ausströmungsmündung o—o, man wird daher ohne wesentlichen Fehler w als die Ausströmungsgeschwindigkeit in der Oeffnung ansehen können. Durch diese Formel wird ferner das wichtige Resultat anschaulich gemacht, dass die Geschwindigkeit, mit der ein Gas durch eine enge Oeffnung ausströmt, nicht bloss vom Drucke abhängt, der zu beiden Seiten der Mündung herrscht, d. h. vom Anfangs- und Enddrucke, sondern dass sie auch von der ganzen Reihe von Drucken abhängig ist, welche das Gas annimmt, während es von der Oberfläche C, in welcher sein Druck p_1 ist, zur Oberfläche B gelangt, auf der sein Druck p_2 geworden ist; da aber die zwischenliegenden Drucke von den entsprechenden Temperaturen abhängen, so sieht man, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit von der Aufeinanderfolge von Temperaturen abhängt, welche das Gas während dieser Reihe von Umwandlungen annimmt.

So lange über die Wärmezuführung während des Ausströmungsvorganges nicht Näheres bestimmt ist, muss man die Aufgabe als eine unbestimmte bezeichnen.

4. Verschiedene Annahmen über die Temperaturverhältnisse im Gasstrom.

Wir wollen nun allmälig drei Hypothesen untersuchen, die man darüber aufstellen kann, in welcher Weise die Temperatur des Gasstromes in der Nähe der Ausströmungsöffnung sich ändert.

a. Ausfluss bei constanter Temperatur.

1) Man kann zunächst annehmen, dass die Temperatur des Gases durch eine passende Wärmequelle während des Ausströmens constant erhalten wird. Alsdann gilt für Volumen und Druck das Mariotte'sche Gesetz und es ist:

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 \text{ oder } p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 = 0.$$

Hierdurch vereinfacht sich die vorhergehende Gleichung und es wird:

$$\frac{w^2}{2 \cdot g} = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv.$$

1863, aufmerksam gemacht; man findet diese Gleichung 5) in Zeuner's: „Grundzüge etc." S. 161 als Gleichung 103 auf etwas andere Weise abgeleitet. Auch im Weiteren folgen wir in der Hauptsache der Darstellung Zeuner's in: „Das Locomotiven-Blasrohr" S. 67 bis 76.

Ausserdem wird

$$p = \frac{p_1 \cdot v_1}{v}.$$

Wenn man dies einsetzt, ergiebt sich:

$$\frac{w^2}{2 \cdot g} = p_1 \cdot v_1 \cdot \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

oder:

$$\frac{w^2}{2 \cdot g} = p_1 \cdot v_1 \cdot lognat \frac{v_2}{v_1}.$$

Da aber für $T_1 = T_2$:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

so ist endlich:

$$w^2 = 2 \cdot g \cdot p_1 \cdot v_1 \, lognat \frac{p_1}{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Diese Formel wurde früher in den Lehrbüchern der Mechanik angeführt. Dieselbe wurde zuerst von Navier[1]) aus der unwahrscheinlichen Annahme hergeleitet, dass die einzelnen Parallelschnitte durch den Gasstrom beim Ausflusse einander parallel bleiben. Für die Praxis ist diese Formel von geringer Bedeutung, da die bei der Ableitung derselben vorausgesetzte Bedingung, dass die Temperatur des Gasstromes constant erhalten wird, in Wirklichkeit nie erfüllt ist, vielleicht überhaupt kaum realisirt werden kann.

b. Ausfluss bei constanter Dichte des Gases.

Eine andere Hypothese besteht darin, dass man annimmt, das Gas behalte, während es ausströmt, seine Dichte bei. Man könnte diese Voraussetzung verwirklicht denken, wenn man voraussetzt, dass man durch Berührung mit einem kalten Körper die Temperatur des Gases, während der Druck desselben abnimmt, in geeigneter Weise verändert. Man hat alsdann, da das Volumen v der Gewichtseinheit constant bleibt, $dv = 0$; mithin ist alsdann:

$$\int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = 0$$

und ferner:

$$\frac{w^2}{2 \cdot g} = p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2.$$

[1]) Navier, Mémoire sur l'écoulement des fluides élastiques (Mémoires de l'Académie des sciences Bd. IX, S. 311, 1829).

Da aber $v_1 = v_2$, so erhält man:

$$w^2 = 2 \cdot g \cdot v_1 \cdot (p_1 - p_2) \quad \ldots \ldots \quad 7)$$

Es ist dies die Formel, welche schon Daniel Bernoulli in seiner Hydrodynamik gegeben hat, und es ist nicht schwer einzusehen, dass dieselbe für den Ausfluss tropfbarer Flüssigkeiten streng gültig ist. Denn Flüssigkeiten sind wenig compressibel, man kann daher ohne wesentlichen Fehler annehmen, dass das Volumen der Gewichtseinheit unveränderlich sei.

Für kleine Druckverschiedenheiten ergiebt diese Formel auch für Gase Zahlen, welche leidlich mit der Erfahrung übereinstimmen; für erhebliche Druckdifferenzen dagegen ist dieselbe eben so wenig anwendbar, als die vorhergehende.

c. Das Gas nimmt beim Ausfluss weder Wärme auf, noch giebt es welche ab.

Auf die dritte Voraussetzung, welche wir jetzt untersuchen wollen, wird man durch eine genauere Betrachtung der Erscheinungen von selbst hingewiesen. Das Gas befindet sich bei dem Ausflusse durch eine Oeffnung in dünner Wand eigentlich nur mit sich selbst in Berührung, d. h. mit einem Körper, welcher ein ungemein schlechter Wärmeleiter ist. Denn die Ränder einer Oeffnung in dünner Wand werden von den Gasmolekülen, nur während einer ungemein kurzen Zeit berührt; der ganze Vorgang verläuft also ungefähr in der Weise, als ob die Zustandsänderungen des Gases in einer Umgebung vor sich gingen, welche keine Wärmeleitungsfähigkeit besitzt. Man wird also den wirklichen Bedingungen ausserordentlich nahe kommen, wenn man zwischen Druck und Volumen die Beziehung annimmt, welche ausdrückt, dass sich Druck und Volumen des Gases ändern, ohne dass Wärme von aussen aufgenommen oder abgegeben wird (man sehe Abschn. III, 11, Gleichung 33, S. 272). Alsdann sind Druck und Volumen durch die bekannte Poisson'sche Formel (a. a. O. Gleichung 33):

$$p_1 \cdot v_1^{\varkappa} = p_2 \cdot v_2^{\varkappa} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 8)$$

an einander gebunden, wobei bekanntlich

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$$

ist.

Es fragt sich, welche Form die Gleichung 5):

$$\frac{w^2}{2\,g} = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv + p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2$$

durch die Einführung dieser Beziehung annimmt.

Wir berechnen zuerst die Differenz $p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2$.

Die Gleichung 8) schreiben wir dann in der Form:

$$p_1 \cdot v_1 \cdot v_1^{\varkappa - 1} = p_2 \cdot v_2 \cdot v_2^{\varkappa - 1},$$

aus dieser folgt:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{p_2 \cdot v_2} = \frac{v_2^{\varkappa - 1}}{v_1^{\varkappa - 1}}.$$

Subtrahirt man auf beiden Seiten die Einheit und bringt sie auf gemeinschaftlichen Nenner, so ergiebt sich:

$$\frac{p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2}{p_2 \cdot v_2} = \frac{v_2^{\varkappa - 1} - v_1^{\varkappa - 1}}{v_1^{\varkappa - 1}}$$

und hieraus:

$$p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2 = p_2 \cdot v_2^{\varkappa} \cdot \left(\frac{1}{v_1^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{v_2^{\varkappa - 1}}\right).$$

Ebenso leicht lässt sich das Integral

$$\int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv$$

ermitteln, denn es ist

$$p = \frac{p_2 \cdot v_2^{\varkappa}}{v^{\varkappa}},$$

mithin:

$$\int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = p_2 \cdot v_2^{\varkappa} \cdot \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^{\varkappa}} = - \frac{p_2 \cdot v_2^{\varkappa}}{\varkappa - 1} \cdot \Big/_{v_1}^{v_2} \frac{1}{v^{\varkappa - 1}}$$

$$\int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = - \frac{p_2 \cdot v_2^{\varkappa}}{\varkappa - 1} \cdot \left(\frac{1}{v_2^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{v_1^{\varkappa - 1}}\right).$$

Es ergiebt sich somit:

$$w^2 = 2 \cdot g \cdot p_2 \cdot v_2^{\varkappa} \left\{\frac{1}{v_1^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{v_2^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{\varkappa - 1} \left(\frac{1}{v_2^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{v_1^{\varkappa - 1}}\right)\right\},$$

oder:

$$w^2 = 2 \cdot g \cdot p_2 \cdot v_2^{\varkappa} \cdot \left(\frac{1}{v_1^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{v_2^{\varkappa - 1}}\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{\varkappa - 1}\right),$$

woraus endlich folgt:

$$w^2 = 2 \cdot g \cdot p_2 \cdot v_2^{\varkappa} \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot \left(\frac{1}{v_1^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{v_2^{\varkappa - 1}}\right) \quad . \; . \; . \quad 9)$$

Diese Formel kann leicht zur Berechnung von w angewendet werden; p_1 und p_2 sind durch die Bedingungen des Problems selbst gegeben, v_1 ergiebt sich aus p_1 und t_1, und v_2 lässt sich aus der Gleichung 8):

$$v_2^{\varkappa} = \frac{p_1 \cdot v_1^{\varkappa}}{p_2}$$

leicht berechnen, da in derselben v_2 die einzige Unbekannte ist.

Man kann die aus dieser Formel abgeleiteten Zahlen mit den Ergebnissen der Beobachtungen leicht direct vergleichen. Es ist jedoch einfacher, diese Formel durch zwei andere zu ersetzen, in welche die Temperaturen t_1' und t_2 eingehen.

Die Rechnungen, welche im III. Abschnitt, §. 11 entwickelt wurden, ergaben (man sehe S. 272 die dritte Gleichung von oben):

$$\frac{v_1^{\varkappa - 1}}{v_2^{\varkappa - 1}} = \frac{1 + \alpha . t_2}{1 + \alpha . t_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 10)$$

Mit Hülfe dieser Beziehung kann man der Gleichung für w eine neue Gestalt geben; denn man kann die Formel 9) auch in folgender Weise schreiben:

$$w^2 = 2 . g \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot p_2 . v_2 . \left(\frac{v_2^{\varkappa - 1}}{v_1^{\varkappa - 1}} - 1\right).$$

Setzt man hierin den Werth für den Quotienten $\frac{v_1^{\varkappa - 1}}{v_2^{\varkappa - 1}}$ aus Gleichung 10) ein, so geht dieselbe über in:

$$w^2 = 2 . g \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot p_2 . v_2 \cdot \frac{\alpha . (t_1 - t_2)}{1 + \alpha . t_2}.$$

Berücksichtigt man ferner, dass:

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v},$$

mithin:

$$\frac{\varkappa}{\varkappa - 1} = \frac{\frac{c_p}{c_v}}{\frac{c_p}{c_v} - 1} = \frac{c_p}{c_p - c_v}$$

ist, so findet man:

$$w^2 = 2 . g \cdot \frac{c_p . \alpha . p_2 . v_2}{(c_p - c_v) . (1 + \alpha . t_2)} \cdot (t_1 - t_2).$$

Bekanntlich ist nun aber (man sehe darüber Abschn. III, A, 2, Gleichung 6, S. 236):

$$\frac{\alpha . p_2 . v_2}{(c_p - c_v) . (1 + \alpha . t_2)} = \frac{\alpha . p_0 . v_0}{c_p - c_v} = J$$

und folglich:

$$w^2 = 2 . g . J . c_p . (t_1 - t_2). \quad \ldots\ldots \quad 11)$$

Das ist ein sehr einfacher Ausdruck, welcher die Ausströmungsgeschwindigkeit zu berechnen gestattet, wenn t_1 und t_2 bekannt sind.

t_1 ist von Anfang an bekannt, t_2 dagegen muss mit Hülfe der Gleichung 8):

$$p_1 \cdot v_1^{\varkappa - 1} = p_2 \cdot v_2^{\varkappa - 1}$$

und der Grundgleichung vollkommener Gase:

$$\frac{p_2 \cdot v_2}{T_2} = R$$

berechnet werden.

5. Umgestaltung der Ausflussformel für den praktischen Gebrauch.

Die Ermittelung von T_2 durch die Gleichung 8) kann jedoch wesentlich abgekürzt werden. Nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase ist bekanntlich:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R,$$

worin R eine Constante ist, oder es ist:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot v_2}{T_2},$$

wenn man, wie gewöhnlich, mit:

$$T = 1 + \alpha \cdot t$$

die absoluten Temperaturen bezeichnet. Anderseits folgt aus der Poissón'schen Gleichung (8), wenn man auf beiden Seiten mit $\varkappa$ radicirt:

$$p_1^{\frac{1}{\varkappa}} \cdot v_1 = p_2^{\frac{1}{\varkappa}} \cdot v_2.$$

Wenn die untere der beiden Gleichungen durch die obere dividirt wird, ergiebt sich:

$$p_1^{\frac{1}{\varkappa} - 1} \cdot T_1 = p_2^{\frac{1}{\varkappa} - 1} \cdot T_2,$$

oder:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1 - \varkappa}{\varkappa}}.$$

Da aber:

$$\frac{1 - \varkappa}{\varkappa} = - \frac{\varkappa - 1}{\varkappa}$$

ist, erhält man:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}$$

und endlich:

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \quad \ldots\ldots\ldots\ 12)$$

Diese Formel gestattet, wenn p_1, t_1, p_2 bekannt sind, sehr leicht die Grösse T_2 zu berechnen.

Setzt man den in Gleichung 12) für T_2 gefundenen Werth in die Formel 11) ein, indem man gleichzeitig beachtet, dass

$$t_1 - t_2 = T_1 - T_2$$

sein muss, so findet man sofort die Gleichung:

$$w = \sqrt{2 \cdot g \cdot J \cdot c_p \cdot T_1 \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}\right]} \quad \ldots\ 13)$$

welche zuerst von Weisbach [1]) gegeben worden ist.

In den meisten Fällen wird es jedoch bequemer sein, die beiden Formeln 11) und 12) neben einander zu gebrauchen. Es scheint übrigens, als ob diese Formel mit den Erfahrungen in guter Uebereinstimmung wäre.

Das Gasvolumen V, welches in einer Secunde ausströmt, würde:

$$V = \alpha \cdot F \cdot w$$

sein, wenn mit F der Mündungsquerschnitt, mit α der Contractionscoefficient des Strahles bezeichnet wird. Alsdann ist der Theorie nach das pro Secunde ausströmende Gasgewicht G:

$$G = \frac{V}{v_2} = \frac{\alpha \cdot F \cdot w \cdot p_2}{R \cdot T_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ 14)$$

Will man jedoch die vorstehenden Formeln in der Praxis wirklich gebrauchen, so muss man anstatt w eine Geschwindigkeit w_e:

$$w_e = \varphi \cdot w \quad \ldots\ldots\ldots\ 15)$$

anwenden, wo φ ein Geschwindigkeitscoefficient ist, den man am besten aus den Versuchsresultaten Weisbach's [2]) unter Berücksichtigung der von Grashof [3]) angebrachten Correctionen ableitet.

Für Kreismündungen in dünner Wand von 10 mm bis 24 mm Durchmesser kann z. B. für Ueberdrucke $p_1 - p_2$ von 50 mm bis 850 mm Quecksilbersäule $\varphi = 0{,}98$ gesetzt werden.

---

[1]) Weisbach, Ingenieur- und Maschinenmechanik (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1855) I. Bd., S. 281.

[2]) Weisbach, Vorläufige Mittheilungen über die Ergebnisse vergleichender Versuche über den Ausfluss der Luft und des Wassers unter hohem Drucke, Civilingenieur, Bd. 5, S. 1, und Ingenieur- und Maschinenmechanik, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1863, 4. Aufl., Bd. I, S. 911, und ferner: Weisbach, „Versuche über die Ausströmung der Luft unter hohem Drucke durch Mundstücke und Röhren“, Civilingenieur, Neue Folge, Bd. XII, S. 1 und S. 77.

[3]) Grashof, „Ueber die Bewegung der Gase im Beharrungszustande in Röhrenleitungen und Canälen“, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, Bd. 7, S. 243 und S. 280. Auch sehe man die Darstellung Grashof's in dessen: „Theoretische Maschinenlehre“, Leipzig 1874, §. 102 und §. 103.

Da die Geschwindigkeit, mit welcher der Strahl ausströmt, geringer ist, als die Formel ergiebt, so muss also ein Theil der kinetischen Energie der Moleküle des Gasstromes in Wärme umgesetzt werden. Während also die Ausflussgeschwindigkeit durch Reibung an der Mündung, Wirbelbildung und ähnliche Vorgänge vermindert wird, muss hierdurch die Temperatur T_2 des Gases in der Mündung vergrössert werden.

Es bestimmt sich dann T_2 nicht mehr aus der Gleichung 12), sondern aus 11), wobei man anstatt w den aus 15) gefundenen Werth w_e zu substituiren hat. Es ist dann:

$$t'_2 = t_1 - \frac{w_e^2}{2 . g . J . c_p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 16)$$

Entsprechend findet man dann auch:

$$G' = \alpha . \varphi . \frac{F . p_2}{R . T'_2} \cdot w \quad \ldots\ldots\ldots \quad 17)$$

wobei T'_2 aus 16) zu substituiren ist. Die Grösse $\alpha . \varphi$ führt den Namen Ausflusscoefficient [1]).

6. Numerisches Beispiel.

Zeuner [2]) giebt ein numerisches Beispiel, welches wir hier folgen lassen wollen:

Es sei $p_1 = 1{,}5$ Atmosphäre, $p_2 = 1$ Atmosphäre, ferner $t_1 = 30^0$, also $T_1 = 273 + 30 = 303$.

Dann ist zunächst, wenn man für Luft

$$\varkappa = 1{,}41,\ c_p = 0{,}2375,\ J = 424$$

setzt, und wenn ferner die Acceleration der Schwere g

$$g = 9{,}81 \text{ m}$$

angenommen wird:

$$w = 258{,}05 \text{ m},$$

und wenn man $\varphi = 0{,}981$ setzt:

$$w_e = 253{,}15 \text{ m}.$$

Hieraus ergiebt sich, wenn man keine Rücksicht auf den Verlust an lebendiger Kraft durch Reibung nimmt (q in Formel 2) gleich Null setzt):

$$t_2 = -\ 3{,}7^0 \text{ C.},$$

während sich unter Anwendung von Gleichung 15)

$$t'_2 = -\ 2{,}4^0 \text{ C.}$$

ergiebt. — Ferner findet man aus 17):

---

[1]) In anderer Weise hat Grashof den Einfluss der Widerstände auf die Grösse G' berücksichtigt. Man sehe dessen „Theoretische Maschinenlehre“ §. 100.

[2]) Grundzüge der mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 171.

$$G' = 330{,}30\ F\ \text{Kg.},$$

wobei F in Quadratdecimetern auszudrücken ist.

Man erkennt, dass je mehr die Ausströmungsgeschwindigkeit durch Reibung und andere Widerstände vermindert wird, um so höher steigt die Temperatur T_2 in der Ausflussöffnung, um so geringer wird die Differenz $T_1 - T_2$. In einiger Entfernung von der Mündung, in welcher alle lebendige Kraft des ausströmenden Gases durch die Reibung consumirt $w_e = 0$ worden ist, wird die Temperatur des Gases wieder dieselbe sein, wie im Ausflussgefässe [1]).

Auf die interessanten Untersuchungen Zeuner's über das Ausströmen von Dämpfen unter gleichen Verhältnissen können wir erst später eingehen, nachdem wir die Zustandsgleichungen der Dämpfe aufgefunden haben.

7. Ueberströmen eines Gases zwischen zwei Gefässen, deren Volumen constant ist [2]).

Wir wollen die Ausströmungserscheinungen zwischen zwei so grossen Gefässen A_1 und A_2 betrachten, dass man in jedem Augenblicke annehmen kann, es befinde sich jede der Gasmassen in beiden Gefässen im Gleichgewichte und die in Bewegung befindliche Gasmenge könne in jedem der beiden Gefässe gegen die Menge des nicht bewegten Gases vernachlässigt werden [3]). Es setzt diese Annahme voraus, dass die lichte Weite des Verbindungsrohres verhältnissmässig gering sei.

Das Gasgewicht, welches sich anfänglich im Gefässe A_1 befindet, mag G_1 Kilogramme, Druck, Temperatur und specifisches Volumen in diesem Gefässe mögen p_1, T_1 und v_1 betragen; die entsprechenden Grössen im Gefässe A_2 sollen mit G_2, p_2, T_2 und v_2 bezeichnet werden. Beide Gefässe und die Röhre sollen für Wärme vollkommen undurchlässig sein.

Die Durchflussöffnung wird nunmehr geöffnet bis ein Gasgewicht G aus dem Gefässe A_1, in welchem der Druck grösser sein mag, nach A_2 übergeströmt ist. Schliesst man hierauf sofort das Gefäss wieder, so ist in A_1 nur noch ein Gasgewicht $G_1 - G$ vorhanden und Druck, Tempe-

---

[1]) Den strengen Beweis hierfür hat Zeuner in seiner Abhandlung: „Neue Darstellung der Vorgänge beim Ausströmen der Gase und Dämpfe aus Gefässmündungen", Civilingenieur. Neue Folge, Bd. 17, S. 81 gegeben. Man sehe auch die Paragraphen 10, 11 und 12 dieses Abschnittes.

[2]) Diese Aufgabe ist zuerst von Bauschinger in seiner Abhandlung: „Theorie des Ausströmens vollkommener Gase aus einem Gefässe und ihres Einströmens in ein solches", Schlömilch, Zeitschrift für Mathematik und Physik, Bd. 8, 1863, S. 81 bis 110 und S. 151 bis 183 gelöst worden.

Wir werden hier vorzugsweise der Entwickelung folgen, welche Zeuner in seinen „Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie" S. 173 bis 194 gegeben hat.

[3]) Wenn man diese letzte vereinfachende Annahme nicht macht, wird das Problem ungemein complicirt; ins Besondere wird man dann auch auf theoretischem Wege auf die von Cazin beobachteten Oscillationsphänomene geführt.

ratur und Volumen haben in diesem Moment die Werthe p', t', v'. Im Gefässe A_2 befindet sich in demselben Augenblicke ein Gasgewicht $G_2 + G$, dessen Zustand durch die Grössen p'', t'', v'' definirt wird.

Wir wollen uns nun die Aufgabe stellen, die sechs Grössen p', t', v' und p'', t'', v'' zu berechnen, wenn G gegeben ist. Zunächst wollen wir darauf aufmerksam machen, dass nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommenen Gase:

$$\frac{p' \cdot v'}{T'} = R \text{ und } \frac{p'' \cdot v''}{T''} = R$$

v' und v'' leicht aus den übrigen vier Werthen gefunden werden können, so dass wir neue Formeln nur für p', t' und p'' und t'' aufzusuchen nöthig haben.

Die Grössen p' und T' ergeben sich durch folgende einfache Betrachtung. Wenn das Gasgewicht G ausgeströmt ist, so hat sich das Gasgewicht $G_1 - G$ von seinem Anfangsvolumen $\frac{V_1}{G_1} \cdot (G_1 - G)$ auf das Volumen V_1 ohne Aufnahme oder Abgabe von Wärme ausgedehnt.

Demnach müssen die Drucke p_1 und p' am Anfange und Ende dieses Vorganges durch die schon mehrfach erwähnte Poisson'sche Gleichung (man sehe Abschnitt III, B, 11, S. 272, Gleichung 33):

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{\mathfrak{B}_1}{\mathfrak{B}_2}\right)^{x}$$

zusammenhängen. Auf unseren Fall angewendet ergiebt dieselbe:

$$\frac{p'}{p_1} = \left[\frac{V_1 \cdot \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)}{V_1}\right]^{x}.$$

Aus dieser folgt nun unmittelbar die erste Unbekannte p':

$$p' = p_1 \cdot \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 18)$$

Die nächste Unbekannte T' findet sich aus der anderen hierhergehörigen Gleichung (Abschnitt III, B, 11, Gleichung 32, S. 271), welche in unseren Werthen lautet:

$$\frac{T'}{T_1} = \left(\frac{p'}{p_1}\right)^{\frac{x-1}{x}}.$$

Wenn man hierin den Werth von $\frac{p'}{p_1}$ aus der vorhergehenden Formel 18) einsetzt, so ergiebt sich:

$$\frac{T'}{T_1} = \left(\left[1 - \frac{G}{G_1}\right]^{x}\right)^{\frac{x-1}{x}},$$

oder endlich:

$$T' = T_1 \cdot \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa - 1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 19)$$

Die Grösse v', welche man übrigens auch mit Hülfe der Definitionsgleichung vollkommener Gase:

$$\frac{v' \cdot p'}{T'} = \frac{v_1 \cdot p_1}{T_1}$$

aus T' und p' ableiten könnte, ergiebt sich unmittelbar aus der Proportion:

$$v' : v_1 = G_1 : (G_1 - G).$$

Es ist demnach:

$$v' = \frac{v_1 \cdot G_1}{G_1 - G} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 20)$$

Die Werthe T'' und p'', welche im Gefässe A_2 stattfinden, wenn soeben das Gasgewicht G aus dem Gefässe A_1 nach A_2 übergegangen ist, sind leicht mit Hülfe folgender Betrachtung zu bestimmen.

Bekanntlich muss nach dem berühmten Joule'schen Experimente (Abschn. III, A, 4, γ, S. 247), welches genau unserer Voraussetzung entspricht, die gesammte Wärmemenge, welche das in beiden Gefässen A_1 und A_2 befindliche Gasgewicht $G_1 + G_2$ besitzt, jederzeit ungeändert bleiben, da eine äussere Arbeit von der gesammten Gasmasse, deren Gesammtvolumen ungeändert bleibt, nicht geleistet wird, und von einer inneren Arbeit abzusehen ist, da es sich, der Voraussetzung nach, um vollkommene Gase handelt.

Demnach muss die Anzahl von Calorien, welche das Gas vor dem Ausflusse des Gasgewichts G mehr enthält, als wenn die Gesammttemperatur beiderseitig Null gewesen wäre, gleich sein der Anzahl von Calorien nach diesem Vorgange, d. h. es muss die Gleichung gelten:

$$c_p \cdot G_1 \cdot (T_1 - 273) + c_p \cdot G_2 \cdot (T_2 - 273) = c_p \cdot (G_1 - G) \cdot (T' - 273) \\ + c_p \cdot (G_2 + G) \cdot (T'' - 273).$$

Hieraus ergiebt sich:

$$G_1 \cdot T_1 + G_2 \cdot T_2 = (G_1 - G) \cdot T' + (G_2 + G) \cdot T'',$$

und wenn man auf T'' reducirt:

$$T'' = \frac{G_1 \cdot T_1 + G_2 \cdot T_2 - (G_1 - G) \cdot T'}{G_2 + G}.$$

Setzt man hierin den in Gleichung 19) bestimmten Werth von T' ein, so wird:

$$T'' = \frac{G_1 \cdot T_1 + G_2 \cdot T_2 - G_1 \cdot T_1 \cdot \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa}}{G_2 + G},$$

oder:

$$T'' = \frac{G_2 \,.\, T_2 + G_1 \,.\, T_1 \,.\left[1 - \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa}\right]}{G_2 + G} \quad . \; . \; . \; 21)$$

Ferner ist es sehr leicht, in diesem Falle v'' zu berechnen, denn es nehmen jetzt $G_2 + G$ Gewichtseinheiten Gas das Volumen V_2 ein, demnach ist:

$$v'' = \frac{V_2}{G_2 + G},$$

oder da auch

$$G_2 = \frac{V_2}{v_2}$$

ist, so muss

$$v'' = \frac{G_2 \,.\, v_2}{G_2 + G} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 22)$$

sein.

Hieraus findet man nun p'' ohne Weiteres mit Rücksicht auf die Gleichung vollkommener Gase:

$$\frac{v'' \,.\, p''}{T''} = \frac{v_2 \,.\, p_2}{T_2}.$$

Es ist hiernach

$$p'' = \frac{v_2 \,.\, p_2 \,.\, T''}{T_2 \,.\, v''}.$$

Aus dieser Formel folgt nun sofort die Grösse der Unbekannten p'', wenn für v'' und T'' ihre Werthe aus den Gleichungen 21) und 22) eingesetzt werden. Zunächst ist:

$$p'' = \frac{(G_2 + G) \,.\, v_2 \,.\, p_2 \,.\left(G_2 \,.\, T_2 + G_1 \,.\, T_1 \,.\left[1 - \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa}\right]\right)}{v_2 \,.\, G_2 \,.\, T_2 \,.\, (G_2 + G)}.$$

Streicht man die in Zähler und Nenner gleichzeitig auftretenden Factoren und dividirt mit $T_2 \,.\, G_2$ aus, so findet man:

$$p'' = p_2 \,.\left(1 + \frac{G_1 \,.\, T_1}{G_2 \,.\, T_2} \,.\left[1 - \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa}\right]\right) \quad . \; . \; . \; 23)$$

Damit wäre zunächst die gestellte Aufgabe gelöst.

Es soll jetzt nur noch untersucht werden, welches Gasgewicht G_0 überströmen muss, damit

$$p' = p''$$

wird, d. h. damit das Ueberfliessen von Gas aus A_1 nach A_2 zunächst aufhört. Diese Grösse G_0 muss demnach aus folgender Gleichung bestimmt werden:

$$p_1 \cdot \left(1 - \frac{G_0}{G_1}\right)^{\varkappa} = p_2 \cdot \left(1 + \frac{G_1 \cdot T_1}{G_2 \cdot T_2} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{G_0}{G_1}\right)^{\varkappa}\right]\right).$$

Zunächst ergiebt sich:

$$\left(1 - \frac{G_0}{G_1}\right)^{\varkappa} = \frac{p_2\,(G_1 \cdot T_1 + G_2 \cdot T_2)}{p_1 \cdot G_2 \cdot T_2 + p_2 \cdot G_1 \cdot T_1},$$

und hieraus:

$$G_0 = G_1 \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2 \cdot (G_1 \cdot T_1 + G_2 \cdot T_2)}{p_1 \cdot G_2 \cdot T_2 + p_2 \cdot G_1 \cdot T_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa}}\right] \quad . \; . \; 24)$$

eine Formel, der man leicht auch noch einfachere Gestalt geben könnte [1].

Wir wenden uns nun zur Untersuchung einiger einfacher Fälle, welche als Basis experimenteller Untersuchungen von besonderer physikalischer Bedeutung sind.

8. Ausströmen von Luft aus einem Gefässe in die freie Atmosphäre.

Diese Aufgabe ist ein specieller Fall der vorigen, man hat nur in den eben entwickelten Formeln:

$$G_2 = \infty$$

zu setzen. Dadurch gehen, wenn man ausserdem noch $T_2 = T_1$ setzt, die Formeln für die Unbekannten in die folgenden über:

$$p' = p_1 \cdot \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 25)$$

$$T' = T_1 \cdot \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa - 1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 26)$$

$$v' = \frac{v_1 \cdot G_1}{G_1 - G} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; 27)$$

$$p'' = p_2$$

$$T'' = T_2 = T_1$$

$$v'' = v_2.$$

Die letzten drei Formeln braucht man gar nicht erst durch Substitution von $G_2 = \infty$ in Gleichung 21), 22) und 23) zu ermitteln, da selbstverständlich Druck, Temperatur und specifisches Volumen der freien Atmosphäre ungeändert bleiben müssen.

Wir setzen z. B.:

$$p_1 = 5 \text{ Atmosphären}, \; T_1 = T_2 = 20^0 \text{ C.} + 273$$

---

[1] Man sehe dergl. bei Bauschinger, Schlömilch, Zeitschr. für Math. u. Ph. Bd. 8, S. 109, Gl. 51 und bei Zeuner, Grundzüge S. 181, Gl. 122.

und bestimmen p' und T', wenn aus einem Kessel, welcher 5 Cubikmeter bei 5 Atmosphären und 20° C., also 26,7952 Kilogramm Luft enthält, die Hälfte des Gasgewichts ausgeströmt ist.

Dann ist:

$$G = \frac{1}{2} G_1,$$

und folglich:

$$p' = 5 \,.\left(1 - \frac{1}{2}\right)^{1,41} = 1,88 \text{ Atmosphären}$$

$$T' = (273 + 20) \,.\left(1 - \frac{1}{2}\right)^{0,41} = 215,5^0 \text{ C.},$$

folglich ist in Celsiusgraden:

$$t' = T' - 273 = - 57,5^0 \text{ C.}$$

Man sieht, dass die Abkühlung, welche durch das Ausströmen eines Gases eintritt, sehr beträchtlich ist.

In neuerer Zeit ist diese Methode zur Herstellung von Eis auf künstlichem Wege benutzt worden, z. B. hat Windhausen [1]) eine auf diesem Principe beruhende Eismaschine für die Actienbierbrauerei in Berlin construirt, welche täglich circa 200 Centner Eis producirt, und bei welcher sich die Kosten pro Centner auf ungefähr 32 Pfennige belaufen sollen.

9. Einströmen von Luft in ein Gefäss, in welchem die Luft verdünnt ist.

Auch dieser Fall ist nur eine specielle Aufgabe, deren Lösung in den früher entwickelten Formeln schon mit enthalten ist. Wir müssen dann

$$G_1 = \infty \text{ und } V_1 = \infty$$

setzen, ausserdem wollen wir $T_2 = T_1$ annehmen, also voraussetzen, dass die verdünnte Luft im Gefässe anfänglich dieselbe Temperatur habe, wie die freie Atmosphäre.

Dann ist selbstverständlich:

$$p' = p_1,\ T' = T_1 \text{ und } v' = v_1,$$

weil der Zustand der freien Atmosphäre durch einen Vorgang von endlicher Grösse nicht geändert werden kann.

Ferner ergiebt sich, dass in diesem Falle die Formeln für T'' und p'', welche beide ein Glied von der Gestalt:

---

[1]) Man sehe Genaueres hierüber in Dingler's Polytechnisches Journal Bd. 195, S. 115 bis 118. Obige Zahlenangabe verdanke ich Herrn Windhausen's eigener gefälliger Mittheilung. Aehnliche Maschinen nach diesem patentirten Systeme in: Dortmund, Mainz, Wiesbaden, Madrid etc.

$$G_1 \,.\, T_1 \,.\left[1 - \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa}\right]$$

enthalten, für $G_1 = \infty$ auf unbestimmte Werthe führen würden. Um diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen, wollen wir zunächst den in runder Klammer eingeschlossenen Ausdruck nach dem binomischen Satze in eine Reihe entwickeln, es ergiebt sich dann die Form:

$$G_1 \,.\, T_1 \left[1 - \left(1 - \varkappa \cdot \frac{G}{G_1} + \frac{\varkappa\,(\varkappa - 1)}{1\,.\,2} \cdot \left(\frac{G}{G_1}\right)^2 - \frac{\varkappa\,(\varkappa - 1)\,(\varkappa - 2)}{1\,.\,2\,.\,3} \cdot \left(\frac{G}{G_1}\right)^3 + - \ldots\right)\right]$$

und schliesslich, wenn man ausmultiplicirt und die Glieder von dem dritten an vernachlässigt:

$$\varkappa \,.\, G \,.\, T_1 + \frac{\varkappa\,(\varkappa - 1)}{1\,.\,2} \cdot \frac{G^2 \,.\, T_1}{G_1}.$$

Setzt man hierin nunmehr $G_1 = \infty$, so bleibt nur das erste Glied übrig und es ergiebt sich:

$$G_1 \,.\, T_1 \,.\left[1 - \left(1 - \frac{G}{G_1}\right)^{\varkappa}\right]_{G_1 = \infty} = \varkappa \,.\, G \,.\, T_1.$$

Setzt man dies ein, so findet man unmittelbar:

$$T'' = \frac{(G_2 + \varkappa \,.\, G)\, T_1}{G_2 + G} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 28)$$

und

$$p'' = p_1 \cdot \left(1 + \frac{\varkappa \,.\, G}{G_2}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 29)$$

Der Ausdruck für G_0 kann in diesem Falle leichter und unmittelbarer aus der Gleichung:

$$p' = p''$$

als aus Gleichung 24) bestimmt werden, es muss:

$$p_1 = p_2 \cdot \left(1 + \frac{\varkappa \,.\, G_0}{G_2}\right)$$

sein. Hieraus findet man:

$$G_0 = \frac{G_2}{\varkappa} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 30)$$

Als numerisches Beispiel wollen wir folgenden Fall hier einschalten:

Das Volumen des Gefässes sei wiederum 5 Cubikmeter, der Luftdruck p_2 betrage $^1/_5$ Atmosphäre, die Temperatur sei 20°, also $T_1 = T_2 = 293°$. Die Einströmung soll so lange fortgesetzt werden, bis $p'' = p_1$ wird, d. h. bis das Einströmen zunächst von selbst aufhört.

Alsdann ist:

$$G_2 = 1{,}2048.$$

Hieraus findet man ferner:

$$G_0 = \frac{1,2048}{1,41} \cdot \left(\frac{1}{1/_5}\right)$$

$$G_0 = 3,4179 \text{ Kg.}$$

und durch Einsetzung des Werthes von G_0 für G in Gleichung 28) folgt für T'' der Werth:

$$T'' = 381,8^0 \text{ C.}$$

Die Temperaturerhöhung beträgt demnach: 88,8° C.

10. Einströmen aus der freien Atmosphäre in ein luftleeres Gefäss.

Schon Bauschinger[1]) hat auf die eigenthümlichen Resultate aufmerksam gemacht, welche erhalten werden, wenn man den zuletzt untersuchten Fall noch insofern weiter specialisirt, dass man annimmt, das Einströmungsgefäss sei luftleer. Alsdann ist:

$$G_1 = \infty,\; G_2 = 0 \text{ und } p_2 = 0.$$

In diesem Falle wird nach Gleichung 28):

$$T'' = \varkappa \,.\, T_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 31)$$

d. h. man findet: Wenn Luft aus der freien Atmosphäre in ein Vacuum einströmt, so ist die Temperatur des eingeströmten Gases während des ganzen Vorganges constant, und zwar ist die absolute Temperatur des Gases der absoluten Temperatur der freien Atmosphäre proportional.

Hierbei ist allerdings immer vorausgesetzt, dass während des ganzen Einströmungsprocesses weder Wärme von aussen aufgenommen, noch an äussere Körper abgegeben wird.

Setzt man z. B. die Temperatur T_1 der freien Atmosphäre gleich 13° C., so würde die Temperaturerhöhung der eingeströmten Luft 117,3° C. betragen.

Bezüglich weiterer specieller Fälle verweisen wir auf die Originalabhandlung Bauschinger's. Unter Anderem findet sich daselbst auch die vollständige Theorie einer Anzahl der Versuche von Clément und Desormes, Weisbach, Joule, Regnault und Cazin, welche zur Bestimmung der wichtigen physikalischen Constante $\varkappa$ angestellt worden sind[2]).

Einige für die Praxis besonders wichtige derartige Probleme finden sich auch in Zeuner's „Grundzügen" umfänglich bearbeitet.

---

[1]) Bauschinger, Schlömilch, Zeitschrift für Math. u. Ph. Bd. 8, S. 160 bis 165. Dieser Specialfall ist von geringer Bedeutung, da er den Voraussetzungen der Formeln S. 295 nicht ganz entspricht.

[2]) Man sehe auch in diesem Buche III, B, 12, S. 273.

11. Zeuner's Darstellung der Ausflusserscheinungen mit Rücksicht auf die Widerstände.

Wir sahen schon vorhin im Paragraph 5 dieses Capitels, dass die Weisbach'sche Formel (Gleichung 13) nicht unmittelbar auf den wahren Werth der Ausflussgeschwindigkeit und Ausflussmenge führt, sondern wir mussten, wegen der Widerstände und wegen der Contraction der Flüssigkeitsstrahlen, gewisse Correctionscoefficienten einführen, welche nur aus Versuchsresultaten abgeleitet werden konnten. Die physikalische Bedeutung dieser Correction tritt aber bei einem solchen, lediglich dem praktischen Bedürfnisse genügenden Verfahren durchaus nicht hervor. Bei der hohen Bedeutung jedoch, welche diese Erscheinungen sowohl für die reine Wissenschaft, als für die technischen Anwendungen derselben haben, war es eine sehr dankenswerthe Aufgabe, den Zusammenhang dieser Correctionen mit den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie zu untersuchen. Zuerst hat Grashof für die Bewegung von Gasen in Röhrenleitungen einen derartigen Versuch [1]) gemacht, für die eigentlichen Ausflusserscheinungen aber hat Zeuner in seiner Abhandlung: „Neue Darstellung der Vorgänge beim Ausströmen der Gase und Dämpfe aus Gefässmündungen“ [2]), eine Lösung gegeben, der wir uns im Folgenden anschliessen werden.

Wenn eine Flüssigkeit durch eine Mündung ausströmt, so wird ein Theil der kinetischen Energie des ausströmenden Gases durch die Widerstände in calorische Energie umgesetzt; die Ausflussgeschwindigkeit des Strahles nimmt daher ab, seine Temperatur, wie schon früher (Seite 296) erwähnt wurde, aber zu. Immerhin aber enthält der Strahl die gesammte, theoretisch ihm zukommende Energie, nur in etwas anderer Vertheilung. Es sollen daher neue Formeln aufgestellt werden, welche sowohl die Ausflussmenge, als den Zustand der Flüssigkeit in der Mündungsebene sowohl, als in dem Theile des Strahles ausdrücken, in dem bereits eine Ausbreitung stattgefunden hat.

Eine elastische Flüssigkeit ströme z. B. durch ein Rohr von veränderlichem Querschnitte aus; die Axe des Rohres liege horizontal (man sehe die beistehende, der Zeuner'schen Arbeit entlehnte Figur 41).

Auf den vorderen Querschnitt F eines beliebigen Flüssigkeitsscheibchens, dessen Dicke ds sein mag, wird ein Druck ausgeübt, dessen Grösse pro Flächeneinheit p sein soll, auf die hintere Fläche, deren Querschnitt

---

[1]) Grashof, „Ueber die Bewegung der Gase im Beharrungszustande in Röhrenleitungen und Canälen“, Zeitschrift deutscher Ingenieure, Bd. VII, S. 243, 273 u. 335, ferner Bd. VIII, S. 47 u. 101.

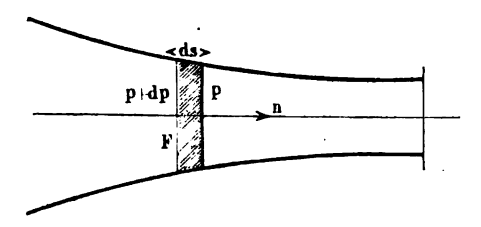
[2]) Civilingenieur (1871), Neue Folge, Bd. 17, S. 71 bis 106.

man ebenfalls mit genügender Annäherung $= F$ setzen kann, soll ein specifischer Druck[1] $p + dp$ wirken. Dann wird die auf das Flüssigkeitsscheibchen wirkende, bewegende Kraft

$$- F . dp$$

sein. Dieser Ausdruck erhält ein negatives Vorzeichen, weil die Kraft der Richtung entgegengesetzt ist, in welcher der Druck zunimmt. Die

Fig. 41.



beschleunigende Kraft ist nun aber bekanntlich gleich dem Quotienten aus bewegender Kraft und Masse. Die Masse des Flüssigkeitsscheibchens aber ist, wenn man das specifische Volumen (den reciproken Werth des specifischen Gewichtes) der Flüssigkeit an dieser Stelle mit v bezeichnet:

$$\frac{F . ds}{v . g}.$$

Demnach ist die beschleunigende Kraft γ:

$$\gamma = - \frac{v . dp}{ds} . g.$$

Bezeichnet man mit w die Geschwindigkeit, mit welcher die Flüssigkeit durch den Querschnitt F hindurchgeht und nimmt an, dass in der unendlich kleinen Zeit dt, das Scheibchen gerade um seine eigene Dicke verschoben werde, so ist auch:

$$\gamma = \frac{dw}{dt}$$

oder auch:

$$\gamma = \frac{dw}{ds} . \frac{ds}{dt} = \frac{w . dw}{ds} = \frac{d\left(\frac{w^2}{2}\right)}{ds}.$$

Setzt man nun die beiden Werthe für die beschleunigende Kraft γ einander gleich, so erhält man:

$$\frac{d\left(\frac{w^2}{2}\right)}{ds} = - \frac{v . dp}{ds} . g$$

[1]) Den Druck auf die Flächeneinheit bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen specifischer Druck.

und hieraus ergiebt sich:

$$d\left(\frac{w^2}{2g}\right) = -v \,.\, dp \qquad 32)$$

Diese Formel kann noch etwas umgestaltet werden; es ist:

$$d\,(v \,.\, p) = v \,.\, dp + p \,.\, dv,$$

und wenn man den hieraus folgenden Werth von $v \,.\, dp$ in die darüber stehende Gleichung einsetzt, so erhält man:

$$d\left(\frac{w^2}{2g}\right) = -d\,(v \,.\, p) + p \,.\, dv.$$

Die Gleichung 32) lässt sich sehr leicht physikalisch deuten: linker Hand steht die Aenderung der kinetischen Energie der Gewichtseinheit Flüssigkeit, in der Zeit dt, auf der rechten Seite steht die dazu aufgewendete Arbeit. — Wenn sich nun der Bewegung des Flüssigkeitsscheibchens Widerstände entgegen setzen, so wird die rechtsstehende Arbeit nicht nur in kinetische Energie verwandelt, sondern ein Theil wird auch dazu verwendet, um in der Zeit dt die Widerstandsarbeit dW zu überwinden und man erhält daher:

$$d\left(\frac{w^2}{2g}\right) + dW = -d\,(p \,.\, v) + p \,.\, dv \qquad 33)$$

Eine zweite Gleichung erhält man, wenn man annimmt, dass während des Ausströmungsvorganges der Gewichtseinheit Flüssigkeit die Wärmemenge dQ zugeführt wird; es ist bekanntlich (nach Abschnitt II, C, 25, S. 216):

$$J \,.\, dQ = dU + dS,$$

worin dU die Aenderung der inneren Energie, dS die gleichzeitig geleistete, äusserlich frei werdende Arbeit bedeutet. Für dS kann man bekanntlich auch $p \,.\, dv$ setzen. Da sich aber die Widerstandsarbeit dW ebenfalls in Wärme umsetzt, so kann man die Sache auch so betrachten, als ob der Gewichtseinheit Gas bei dem Ausflusse die Wärmemenge $dQ + \frac{dW}{J}$ von aussen zugeführt würde, so dass man erhält:

$$J \,.\, \left(dQ + \frac{dW}{J}\right) = dU + p \,.\, dv$$

oder:

$$J \,.\, dQ + dW = dU + p \,.\, dv \qquad 34)$$

Combinirt man diese Gleichung mit 33), so ergiebt sich:

$$d\left(\frac{w^2}{2g}\right) = J \,.\, dQ - dU - d\,(p \,.\, v) \qquad 35)$$

Diese Formel stimmt mit der früher von uns entwickelten (III, C, 2, Gleichung 2, S. 287) überein; doch ist dort statt der Widerstandsarbeit W eine äquivalente Wärmemenge q eingeführt.

Wenn man nun dieselbe Annahme macht, dass nämlich während des

Ausströmungsvorganges weder Wärme zugeführt noch entzogen wird, so ist dQ gleich Null und die Gleichungen 34) und 35) des Problems nehmen die einfacheren Gestalten:

$$dW = dU + p \,.\, dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad 36)$$

und

$$d\left(\frac{w^2}{2\,g}\right) = -\,[dU + d\,(p\,.\,v)] \quad \ldots\ldots \quad 37)$$

an.

Zunächst handelt es sich nun darum, dU in diesen Formeln anders auszudrücken, und dies ist bekanntlich sehr leicht.

Wir fanden früher, dass die Aenderung der inneren Energie U eines Gases (man sehe Abschnitt III, A, 3, Gleichung 9, S. 238) durch die Formel:

$$dU = J \,.\, c_v \,.\, dT$$

dargestellt werden kann.

Nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase ist aber:

$$p \,.\, v = R \,.\, T,$$

oder wenn man R durch seinen Werth (man sehe Abschnitt III, A, 2, Gleichung 6, S. 236):

$$R = \alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0 = J \,.\, (c_p - c_v) \quad \ldots\ldots \quad 38)$$

ausdrückt, so ist:

$$dT = \frac{1}{J\,.\,(c_p - c_v)} \cdot d\,(v\,.\,p),$$

und wenn man dies in die Gleichung für dU einführt:

$$dU = \frac{c_v}{c_p - c_v} \cdot d\,(v\,.\,p).$$

Durch Division mit c_v und durch Benutzung des Werthes:

$$\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$$

erhält man[1]):

$$dU = \frac{1}{\varkappa - 1} \cdot d\,(v\,.\,p) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 39)$$

Substituirt man diese Formel für dU in die Gleichungen 36) und 37), so ergiebt sich:

$$dW = \frac{d\,(p\,.\,v)}{\varkappa - 1} + p\,.\,dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad 40)$$

und

$$d\left(\frac{w^2}{2\,g}\right) = -\frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \,.\, d\,(p\,.\,v) \quad \ldots\ldots \quad 41)$$

Der letzte dieser beiden Ausdrücke kann integrirt werden und man findet unmittelbar:

---

[1]) Auf diese für vollkommene Gase wichtige Gleichung 39) wollen wir noch besonders aufmerksam machen. Grashof (Theoretische Maschinenlehre §. 99) geht bei Untersuchung der Ausflusserscheinungen von derselben aus.

$$\frac{w^2}{2\,g} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot (p_2 \,.\, v_2 - p_1 \,.\, v_1) \quad \ldots\ldots \quad 42)$$

oder mit Rücksicht auf die Definitionsgleichung vollkommener Gase:

$$p \,.\, v = R \,.\, T$$

ist:

$$\frac{w^2}{2\,g} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \,.\, R \,.\, (T_2 - T_1).$$

Will man jedoch R nicht selbst einführen, so ist (Gleichung 38):

$$R = J \,.\, (c_p - c_v) = J \,.\, c_v \,.\, (\varkappa - 1) = J \,.\, c_p \,.\, \frac{(\varkappa - 1)}{\varkappa}, \quad 43)$$

mithin:

$$\frac{w^2}{2\,g} = J \,.\, c_p \,.\, (T_2 - T_1) \quad \ldots\ldots \quad 44)$$

wobei T_2 die Temperatur im Ausflussgefässe, T_1 die Temperatur in der Mündung ist.

In dieser Form wäre das Resultat aber noch nicht brauchbar, da T_1 und v_1, Temperatur und specifisches Volumen des Gases in der Mündung, nicht gegeben sind, sondern erst berechnet werden müssen.

Um T_1 berechnen zu können, macht Zeuner eine Annahme, welche nach den Versuchsresultaten Weisbach's für ungemein wahrscheinlich gehalten werden muss; er nimmt nämlich an, dass der sogenannte „Widerstandscoefficient", d. i. das Verhältniss der Widerstandsarbeit W und der kinetischen Energie des Strahles $\frac{w^2}{2\,g}$ für jede Mündungsart constant, also unabhängig von dem Drucke und der Mündungsweite sei.

Es ist also:

$$\frac{W}{\frac{w^2}{2\,g}} = \zeta \quad \ldots\ldots \quad 45)$$

Demnach muss W, ebenso wie wir es für die Grösse $\frac{w^2}{2\,g}$ nachgewiesen haben, proportional der Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ sein. Wir können dann setzen:

$$W = J \,.\, \lambda \,.\, (T_2 - T_1) \quad \ldots\ldots \quad 46)$$

wo λ eine willkürliche Constante ist, welche die Rolle einer Art von specifischer Wärme spielt [1]).

---

[1]) Zeuner hat darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn ein Gas sich nach dem Gesetze $p \,.\, v^n =$ Const. ausdehnt, so ist die Wärmemenge, die zugeführt werden muss:

$$d\,Q = \lambda \,.\, d\,T,$$

wobei λ dieselbe Bedeutung hat wie oben. Die zugeführte Wärme ist dann also proportional der Temperaturänderung.

Diese Grösse λ, welche nach Zeuner die specifische Wärme des Gases für das Ausdehnungsgesetz $p \,.\, v^n = Const.$ ist, wird für $n = 0$ gleich c_v, für $n = \infty$ gleich c_p, umfasst also die beiden Fälle der Erwärmung bei constantem Volumen und bei constantem Drucke als specielle Fälle. Ausführlicheres hierüber im nächsten Abschnitte.

Den Quotienten ζ nennt man gewöhnlich in der Hydraulik den Widerstandscoefficienten. Es ergiebt sich durch Divison der Gleichungen 46) und 44) sofort:

$$\lambda = \zeta \cdot c_p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 47$$

Durch Differentiation der Gleichung für W und Substitution des soeben für λ gefundenen Werthes findet man:

$$d W = - J \cdot \zeta \cdot c_p \cdot d\, T.$$

Aus dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase und der Gleichung 43) folgt:

$$d\, T = \frac{1}{J} \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot \frac{1}{c_p} \cdot d\, (p \cdot v)$$

und wenn man dies in die vorhergehende Formel einsetzt, findet sich weiter:

$$d W = - \zeta \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot (p \cdot dv + v \cdot dp).$$

Wir hatten aber schon vorher in Gleichung 40) einen Werth für $d W$ gefunden, derselbe lautete:

$$d W = \frac{1}{\varkappa - 1} \cdot d\, (p \cdot v) + p \cdot dv.$$

Setzt man nunmehr diese beiden Werthe von $d W$ einander gleich, so ergiebt sich:

$$\frac{1}{\varkappa - 1} \cdot d\, (p \cdot v) + p \cdot dv = - \frac{\zeta \cdot \varkappa}{\varkappa - 1} \cdot d\, (p \cdot v)$$

und dies ist im vorliegenden Falle die Zustandsgleichung, durch welche p und v zusammenhängen. Durch Ausrechnung findet man:

$$\frac{1}{\varkappa - 1} \cdot (v \cdot dp + \varkappa \cdot p \cdot dv) = - \frac{\zeta \cdot \varkappa}{\varkappa - 1} \cdot (p \cdot dv + v \cdot dp).$$

Trennt man die Variabeln, so ergiebt sich eine leicht integrable Form:

$$(1 + \zeta \cdot \varkappa) \cdot \frac{dp}{p} = - (1 + \zeta) \cdot \varkappa \cdot \frac{dv}{v}.$$

Setzt man hierin:

$$\frac{(1 + \zeta) \cdot \varkappa}{1 + \zeta \cdot \varkappa} = n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 48)$$

so ist:

$$\frac{dp}{p} = - n \cdot \frac{dv}{v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 49)$$

Durch Integration erhält man:

$$lognat\ p = lognat\ v^{-n} + Const.,$$

oder:

$$p \cdot v^n = Const. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 50)$$

Da dies die Gleichung der Curve ist, durch welche Druck und Volumen bei dem Ausflusse zusammenhängen, so muss diese Gleichung auch sowohl im Innern des Ausflussgefässes, wo der Druck p_2 und das specifische Volumen v_2 ist, als auch in der Mündung gelten, wo der Druck p_1 ist und das specifische Volumen den Werth v_1 besitzt.

Es folgt hieraus, dass auch

$$p_2 \,.\, v_2^n = p_1 \,.\, v_1^n = p \,.\, v^n \quad \ldots\ldots \quad 51)$$

sein muss.

Die Grösse n:

$$n = \frac{(1 + \zeta) \,.\, \varkappa}{1 + \zeta \,.\, \varkappa}$$

ist von Zeuner „Ausflussexponent“ [1]) genannt worden. Dieselbe kann entweder unmittelbar aus den Versuchsresultaten abgeleitet, oder aus den durch Weisbach's Arbeiten gegebenen Werthen von ζ nach Gleichung 48) berechnet werden.

Man erkennt leicht, dass für $\zeta = 0$, d. h. wenn der Gasstrom keine Widerstände zu überwinden hat:

$$n_{\zeta = 0} = \varkappa$$

ist. Wenn das ausströmende Gas keinen Widerstand findet, so wird man unmittelbar auf die Weisbach'sche Formel zurückgeführt, dann ist die Zustandsgleichung der ausströmenden, elastischen Flüssigkeit einfach die adiabatische Curve der Gase. Im Allgemeinen aber ist, da ζ in allen praktischen Fällen einen endlichen Werth haben wird:

$$n < \varkappa.$$

Die Gleichung 51) kann man übrigens auch in die Form:

$$\frac{p_1 \,.\, v_1}{p_2 \,.\, v_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{n-1}$$

bringen. Da nun aber nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase:

$$\frac{p_1 \,.\, v_1}{T_1} = \frac{p_2 \,.\, v_2}{T_2}$$

ist, so kann man nunmehr auch:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{n-1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 52)$$

setzen. Oder wenn man vorzieht, die Werthe von p einzuführen, so findet sich:

---

[1]) Gegen die Einführung eines solchen Ausflussexponenten sind von G. Schmidt in einer Abhandlung: „Ueber Zeuner's Theorie des Ausflussproblemes“, Civilingenieur 1871, Neue Folge, Bd. XVII, S. 383 einige Bedenken geltend gemacht worden.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 53)$$

und diese Formel kann dazu dienen, den Werth von T_1 zu berechnen.

Setzt man dies in 44) ein, so findet man:

$$\frac{w^2}{2\,g} = c_p \,.\, T_2 \,.\left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]$$

und somit:

$$w = \sqrt{2\,.\,g\,.\,c_p\,.\,T_2\,.\left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]} \quad \ldots\ldots \quad 54)$$

Das pro Secunde ausgeflossene Gasgewicht G ist alsdann (man sehe diesen Abschnitt §. 5, Gleichung 14, S. 294):

$$G = \frac{\alpha\,.\,F\,.\,w}{v_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 55)$$

worin α der Contractionscoefficient des Strahles und v_1 das specifische Volumen des Gases in der Mündung ist. v_1 bestimmt sich sehr leicht aus der Gleichung 51), so dass man hat:

$$v_1 = v_2 \,.\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{n}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 56)$$

Setzt man dies ein, so erhält man die Schlussformel:

$$G = \alpha\,.\,F\,.\,v_2\,.\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{-\frac{1}{n}} .\sqrt{2\,.\,g\,.\,c_p\,.\,T_2\,.\left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]} \,.\quad 57)$$

oder etwas umgestaltet [1]) durch Combination von Gleichung 42) und 56):

$$G = \alpha\,.\,F\,.\sqrt{2\,.\,g\,\cdot\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\cdot\frac{p_2}{v_2}\cdot\left[\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{2}{n}} - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right]} \quad \ldots \quad 58)$$

Hierin hat $\varkappa$ die bekannte Bedeutung, F ist der Querschnitt des Strahles in der Mündung oder besser an der Stelle, an welcher der Druck im Strahl gleich dem Drucke p_1 im Einströmungsgefässe ist, und p_2, v_2 sind Druck und specifisches Volumen im Innern des Ausflussgefässes.

Ein numerisches Beispiel wollen wir ebenfalls der Zeuner'schen Arbeit entlehnen. Es sei der Druck im Innern eines mit Luft gefüllten, genügend grossen Gefässes $p_2 = 2$ Atmosphären, die Luft soll in die freie Atmosphäre ausströmen, es soll somit [2]) $p_1 = 1$ Atmosphäre sein.

---

[1]) Man sehe die Originalabhandlung, Civilingenieur Bd. 17, S. 102.

[2]) Zeuner macht ja immer die Annahme, dass schon in der Mündung der Druck des ausfliessenden Gases gleich dem äusseren Drucke sei.

Dann ist, wenn innen und aussen die gleiche Temperatur von 20° C. herrscht:

$$T_2 = 293 \quad v_2 = 0{,}41497 \text{ cbm.}$$

Wenn nun:

$$\zeta = 0{,}505$$

angenommen wird, so ist:

$$n = 1{,}2395.$$

Wir wollen nun links immer die Werthe nach den Formeln hinsetzen, welchen die Annahme zu Grunde liegt, dass keine Widerstände vorhanden, d. h. $\zeta = 0$ und $n = \varkappa$ wäre. Rechts stehen die Resultate, welche die Gleichungen 53), 54), 55), 56) ergeben:

$n = \varkappa$ $\qquad\qquad$ $n = 1{,}2395$

Dann ist v_1 das specifische Volumen des ausströmenden Gases in dem Querschnitte, in welchem der Druck gleich dem äusseren Drucke geworden ist:

$v_1 = 0{,}67844$ cbm $\qquad\qquad$ $v_1 = 0{,}72591$ cbm

Die absolute Temperatur daselbst:

$T_1 = 239{,}5^0$ $\qquad\qquad$ $T_1 = 256{,}0^0$,

daher die Temperatur nach Celsius:

$t_1 = -\ 33{,}5^0$ $\qquad\qquad$ $t_1 = -\ 17{,}0^0$.

Die Ausflussgeschwindigkeit w findet sich:

$w = 325{,}1$ m $\qquad\qquad$ $w = 270{,}2$ m

und das pro Secunde ausströmende Gasgewicht, wenn man annimmt, dass das Mündungsrohr so abgerundet ist, dass die Contraction wegfällt, also $\alpha = 1$ ist:

$G = 479{,}2\ .\ F$[1]) Kg $\qquad\qquad$ $G = 372{,}3\ .\ F$ Kg

12. Ueber die Annahme, dass der Druck in der Ausflussmündung gleich dem Drucke im Einströmungsgefässe ist.

In allen vorhergehenden Untersuchungen und Beispielen ist angenommen worden, dass der Druck im Ausflussquerschnitte mit genügender Genauigkeit gleich dem Drucke im Einströmungsgefässe gesetzt werden könne. Man darf sich nicht verhehlen, dass dies eine Voraussetzung ist, welche an sich nicht sehr wahrscheinlich ist, und dass es daher einer besondern Untersuchung bedarf in wie weit man damit einen Fehler begeht.

Alle unsere vorigen Untersuchungen bleiben übrigens vollkommen bestehen, wenn wir als „Ausflussquerschnitt" denjenigen Querschnitt

---

1) Hierin muss F in Quadratmetern gegeben sein.

definiren, in welchem der Druck des ausströmenden Gases gleich dem Drucke im Einströmungsgefässe geworden ist. Wenn dann unsere Annahme, dass der Ausflussquerschnitt und der Mündungsquerschnitt identisch sind, nicht richtig ist, so bleiben alle Formeln ungeändert, nur an die Stelle von F wird ein neuer Querschnitt zu treten haben. Man würde dann F mit einem Coefficienten α zu multipliciren haben. Schon Zeuner[1]) vermuthet übrigens, dass α wohl gelegentlich auch grösser als 1 sein könne und Rankine[2]) zeigt unter Zugrundelegung der Napier'schen[3]) Versuche über den Ausfluss gesättigten Wasserdampfes durch Vergleich mit den Zeuner'schen Formeln, dass dies wirklich gelegentlich der Fall sein könne. Besonders Rankine und Kolster[4]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass die Ausflussformeln für ein bestimmtes Verhältniss $\frac{p_1}{p_2}$ auf ein Maximum der Ausflussmenge hindeuten und dass α variabel sei. Leider sind aber zumal für Gase die vorhandenen Versuche theils noch nicht genügend in dieser Hinsicht bearbeitet, theils fehlt es für eine vollständige Lösung der hierhergehörigen Fragen zur Zeit überhaupt noch an genügenden empirischen Grundlagen[5]).

Wir wollen daher an dieser Stelle diese Untersuchungen nicht weiter führen; bei Besprechung der Ausflusserscheinungen der Dämpfe haben wir noch einmal Veranlassung, ausführlicher auf diese Angelegenheit zurückzukommen.

D. Ueber Kreisprocesse im Allgemeinen und die der Heissluftmaschinen im Besonderen.

1.

Wenn ein vollkommenes Gas bei constanter Temperatur ausgedehnt wird, so findet keine Aenderung der inneren Energie statt. Die Wärmemenge, welche man während eines solchen Vorganges einem Gase zuführt, wird vollständig in äussere Arbeit umgesetzt. Als man diese Thatsache, dass es mit Hülfe eines Gases möglich ist, die gesammte zugeführte Wärme in Arbeit zu verwandeln, erkannt hatte, wurden dadurch

---

[1]) Zeuner, „Ueber den Ausfluss von Dämpfen und hocherhitzten Flüssigkeiten", Civilingenieur 1867. Neue Folge, Bd. X, S. 154.

[2]) Rankine, Engineer, Jahrgang 1869, und hieraus im: Civilingenieur, „Ueber den Ausfluss des Dampfes" Bd. XVI, S. 35.

[3]) Napier, On the velocity of steam and other gases, and the true principles of the dischange of fluids.

[4]) Kolster, „Ueber das Ausströmen von Dampf und Luft", Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, Bd. XI, 1867, S. 435.

[5]) Einen wesentlichen Fortschritt finden wir in der neuesten Arbeit Zeuner's und der seines Schülers Fliegner, Civilingenieur. Neue Folge. Bd. XX (1874), S, 1 bis 12 und S. 14 bis 28.

seiner Zeit fast unbegrenzte Hoffnungen auf die Leistungsfähigkeit der Heissluftmaschinen veranlasst. Es kann durch eine einfache Betrachtung nachgewiesen werden, dass solche übertriebene Erwartungen durchaus unberechtigt waren. Die vollständige Umsetzung aller Wärme in Arbeit ist nur ein einziges Mal möglich; sobald die Zunahme des Volumens des Gases ihre durch die Dimensionen der Maschine gegebene äusserste Grenze erreicht hat, hört die Arbeitsleistung nothwendigerweise von selbst auf. Da aber eine der wesentlichsten Anforderungen, die man an eine Maschine stellen muss, die ist, dass ihre Thätigkeit eine stetige, sich periodisch wiederholende ist, so würde ein solcher einzelner Process, wie der eben genannte, allein nicht als Basis für die Construction eines Motors dienen können.

Man kann also in dem eben besprochenen Vorgange nur den Anfang zu einer Reihe von Zustandsänderungen sehen, durch welche das Gas schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückgeführt wird. Denn ein solcher geschlossener Kreis von Zustandsänderungen muss stattfinden, wenn es möglich sein soll, dieselben Erscheinungen periodisch wieder eintreten zu lassen und beliebig oft zu wiederholen. In einem vollkommenen Kreislaufe von Vorgängen muss die elastische Kraft des Gases abwechselnd als bewegende und abwechselnd als Widerstandskraft auftreten. Die äussere Arbeit, welche entsteht, setzt sich also aus abwechselnd positiven und negativen Theilen zusammen; dieselbe würde daher sogar gleich Null werden, wenn der Vorgang, durch welchen man das Gas in seinen Anfangszustand zurückführt, gerade die Umkehrung desjenigen Processes wäre, durch welchen das Gas aus seinem Anfangszustande heraus gebracht worden war. Da die Aenderung der inneren Energie der Körper, wie schon früher (Abschnitt I, C, 25, Seite 215) erwähnt wurde, lediglich von dem Anfangs- und Endzustande, nicht aber von den Zwischenzuständen abhängig ist, so überhebt uns die Anforderung, dass wir Kreise von Zustandsänderungen anwenden müssen, in welchen der Endzustand mit dem Anfangszustande vollkommen übereinstimme, vollständig der Nothwendigkeit, die innere Energie überhaupt in Betracht zu ziehen. Wie auch der angewendete Körper immer beschaffen sein mag, am Ende jedes vollständigen Kreislaufes muss die Aenderung der inneren Energie des Körpers gleich Null sein, weil der Anfangszustand wieder erreicht ist. Der Umstand, dass die Aenderung der inneren Energie eines Gases während einer Ausdehnung bei constanter Temperatur gleich Null ist, bedingt demnach keinen besonderen Vortheil. Die Vorzüge der Gasmaschine lassen sich jedoch aus anderen Betrachtungen leicht ableiten.

2. Die Definition des „Wirkungsgrades" einer Wärmemaschine.

Der Gang einer Heissluftmaschine und jeder Wärmemaschine überhaupt besteht aus einzelnen Kreisläufen oder Perioden.

Jeder dieser Abschnitte zerfällt wiederum in zwei Theile. Im ersten Theile jeder solchen Periode wird eine gewisse Menge calorischer Energie in äussere Energie umgewandelt. Wir wollen die Wärmemenge, welche in diesem ersten Abschnitt zugeführt wird, den „ersten Wärmeaufwand" nennen. Im zweiten Abschnitte kehrt ein Theil der zuerst entwickelten äusseren Energie in den Zustand calorischer Energie zurück; wir werden mit dem Namen „nützlicher Aufwand" den Ueberschuss des vorigen „ersten Wärmeaufwandes" über die Wärmemenge nennen, welche in dem zweiten Abschnitte wieder abgegeben worden ist. Diese Wärmemenge, welche im zweiten Abschnitte wieder gebildet wird, braucht nicht unbedingt für den Gang der Maschine verloren zu sein; man muss untersuchen, ob dieselbe nicht dazu verwendet werden kann, einen Theil der Wärmemenge zu liefern, welche den „ersten Wärmeaufwand" eines zweiten Kreislaufes, einer zweiten Periode bildet, die mit der ersten vollkommen übereinstimmt. Wir wollen endlich „Totalaufwand" den Ueberschuss des „ersten Aufwandes" über den Theil der im zweiten Abschnitte wiedergebildeten Wärme nennen, welcher schliesslich wieder nützlich verwendet worden ist.

Der Wirkungsgrad einer Wärmemaschine ist das Verhältniss des „nützlichen Aufwandes" zum „Totalaufwande" [1]).

Unsere Aufgabe besteht jetzt darin, den Betrag des Wirkungsgrades in verschiedenen Kreisprocessen zu bestimmen und zu untersuchen, unter welchen Bedingungen er ein Maximum [2]) wird.

---

[1]) Zeuner definirt in seinen „Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie", 2. Aufl., S. 225 den Wirkungsgrad der Wärmemaschinen zwar etwas anders: Er nennt Wirkungsgrad einer Maschine das Verhältniss der von der Maschine gelieferten Arbeit zur disponiblen Arbeit. Wir haben uns hier den Definitionen angeschlossen, welche schon von Sadi Carnot in seinen „Réflexions sur la puissance motrice du feu" angedeutet und von vielen anderen Autoren acceptirt worden ist. So z. B. von F. Redtenbacher in seinem Werke: „Die calorische Maschine", 2. Aufl., Mannheim 1852, S. 42, ferner von M. Rankine in seiner Abhandlung: On the geometrical representation of the expansive action of heat, and the theorie of thermodynamic engines. Phil. Transact. of the Royal Soc. of London 1854, Bd. 144, Theil I, S. 139 und 140, ausserdem von Clausius in: „Ueber Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine, 1854, Abhandl., Bd. 1, S. 167; Cazin, Ann. de chim. et de phys. 1862, 3. Serie, Bd. 66, S. 267. St. Robert, Principes de Thermodynamique, 2. Aufl., 1871, S. 297 etc.

[2]) Die vollkommene Lösung dieses Problemes ist, da wir bis hierher nur einen Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie kennen, nicht möglich. In diesem Buche jedoch, welches sich lediglich mit der theoretischen Seite, nicht mit den Anwendungen dieser Disciplin beschäftigt, mag eine solche elementare und etwas dürftige Behandlung

3. Graphische Darstellung der Kreisprocesse.

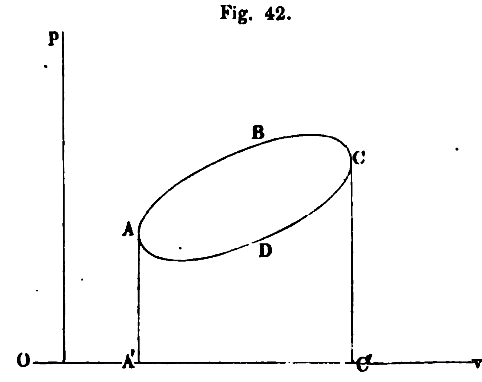
Wir wollen auch hier, wie wir es schon wiederholt gethan haben, den Zustand des Körpers, welcher den Kreislauf von Zustandsänderungen erleidet, die in einer Maschine stattfinden, durch einen Punkt darstellen, dessen Abscisse gleich dem Volumen der Gewichtseinheit und dessen Ordinate gleich dem Drucke ist. Das Gesetz, welches den geometrischen Ort des darstellenden Punktes bestimmt, wird eine geschlossene Curve sein, wie z. B. (Fig. 42) *ABCD*. Die Reihenfolge der Buchstaben soll die Richtung andeuten, in welcher die Curve durchlaufen wird.

Da die von einem Körper während einer Aenderung seines Zustandes geleistete äussere Arbeit L_e bekanntlich

$$L_e = \int p \,.\, dv \,.\, . \,.\, . \,.\, . \,.\, . \,.\, . \qquad 1)$$

ist, so ist die Fläche *ABCD* genau gleich der Arbeit, welche die Maschine während eines vollkommenen Kreislaufes von Vorgängen leistet.

Fig. 42.



Während der Punkt, der zur Darstellung des Zustandes des Körpers dient, den Bogen *ABC* durchläuft, leistet der Druck p dieses Körpers eine positive Arbeit, diese ist gleich der Fläche *A'ABCC'*; kehrt dieser Punkt, indem er den Bogen *CDA* durchläuft, in seine Anfangsstellung zurück, so leistet der Druck eine negative Arbeit, welche gleich *CDAA'C'* ist. Die algebraische Summe dieser beiden Arbeiten oder die Menge äusserer Energie, welche am Ende frei disponibel bleibt, wird mithin durch die Differenz der beiden vorhergehenden Flächen dargestellt, d. h. durch den Flächeninhalt

---

der Heissluftmaschine genügen. Für solche, welche sich eingehender mit diesem Gegenstande zu beschäftigen wünschen, muss auf: Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 1866. Grashof, Resultate der mechanischen Wärmetheorie, 1870, Cazin, Théorie élémentaire des machines à air chaud, 1865, und besonders auf Rankine's Arbeit: On the geometrical representation of the expansive action of heat and the theorie of thermodynamic engines. Phil. Transact. 1854, Bd. 144, Theil 1, S. 115 verwiesen werden. Auch sehe man noch: Rankine: A manual of the steam engine and other prime movers, 1859. Ferner: A. v. Oettingen: Ueber das bei dem umkehrbaren Kreisprocesse permanenter Gase zu erreichende Arbeitsquantum. Pogg. Ann. Ergänzungsbd. V, S. 540 bis 563.

von $ABCD$. Kommt man dahin überein, dass man die Flächen positiv rechnet, wenn die Abscisse wächst, und negativ, wenn das Gegentheil stattfindet, so kann man auch sagen, dass die Fläche, welche die Arbeit der Maschine darstellt, gleich der Summe der Flächen ist, welche der Punkt, der den Zustand des Körpers darstellt, beschrieben hat.

Diese Art die Kreisprocesse [1]) darzustellen bietet Gelegenheit zu einigen Bemerkungen von fundamentaler Bedeutung, die uns in der Folge sehr nützlich sein werden.

1) Wir haben vorausgesetzt, dass der Punkt A, welcher der kleinsten Abscisse der darstellenden Curve entspricht, den Zustand des Körpers in dem Momente darstellt, in welchem die Reihe der Umwandlungen beginnt. Diese Beschränkung ist jedoch sichtlich unnöthig; man kann den Anfangszustand des Körpers mit einem beliebigen Punkte der Curve übereinstimmen lassen, vorausgesetzt, dass man annimmt, dieselbe werde immer in demselben Sinne durchlaufen.

2) Im Allgemeinen kann jede Wärmemaschine, welche dazu dient, eine gewisse Menge calorischer Energie in äussere Energie zu verwandeln, ebenso dazu verwendet werden, äussere Energie in calorische Energie umzusetzen. Um diese Vorstellungen schärfer fassen zu können, wollen wir an ein bestimmtes Beispiel anknüpfen. Wir setzen voraus, dass der betrachtete Körper ein vollkommenes Gas sei. Dasselbe wird nun genöthigt, den Kreisprocess $ABCD$ in dem Sinne zu durchlaufen, welchen die Reihenfolge der Buchstaben andeutet. Von A bis zu B und C dehnt sich das Gas aus und verschiebt den Angriffspunkt eines äusseren Druckes, der an allen Stellen durch die Ordinaten der Curve ABC dargestellt wird. Das Gas leistet hierdurch eine äussere Arbeit, welche gleich der Fläche $A'ABCC'$ ist; selbstverständlich wird gleichzeitig eine äquivalente Wärmemenge Q absorbirt. Man vernachlässigt die etwa stattfindenden Aenderungen der inneren Energie, da am Ende des Vorganges die Summe der Aenderungen der inneren Energie Null ist. Von C bis D und bis nach A wird das Gas durch einen äusseren Druck comprimirt, welcher stets gleich den entsprechenden Ordinaten der Curve CDA ist. Hierdurch wird anderseits eine Wärmemenge q erzeugt, welche der Arbeit äquivalent ist, die durch die Fläche $CDAA'C'$ dargestellt wird. Schliesslich bemerkt man, wenn diese Reihe von Zustandsänderungen beendet ist, dass eine Wärmemenge $Q - q$ verschwunden und eine Quantität äusserer Energie L_e erzeugt worden ist, welche der Fläche $ABCD$ entspricht.

Hierauf wollen wir voraussetzen, das Gas durchlaufe denselben Cyclus von Zustandsänderungen im entgegengesetzten Sinne. Man hat

---

[1]) Eine solche Reihe von Aenderungen des Zustandes eines Körpers, durch welche der Körper schliesslich in seinen Anfangszustand zurückgeführt wird, nennen wir einen „Kreisprocess“.

keine Veranlassung an der Möglichkeit auch dieser Reihe von Vorgängen zu zweifeln.

Von A bis D und C dehnt sich das Gas aus und leistet eine äussere Arbeit, die der Fläche $A' A D C C'$ entspricht; dies erfordert die Absorption einer Wärmemenge, welche genau gleich q ist. Von C bis B und A comprimirt sich das Gas unter dem Einflusse eines äusseren Druckes, der eine Arbeit gleich der Fläche $C' C B A A'$ leistet und veranlasst hierdurch die Entwickelung einer Wärmemenge, deren Grösse Q sein muss. Es ergiebt sich mithin schliesslich, dass eine Menge äusserer Energie, die der Fläche $ABCD$ entspricht, aufgewendet worden und eine Wärmemenge $Q - q$ dafür erzeugt worden ist.

Diejenigen Bedingungen, welche für die Maschine mit umgekehrtem Verlaufe der Erscheinungen die günstigsten sind, müssen auch für die Maschine mit gewöhnlichem Verlaufe der Erscheinungen in gleicher Weise gelten, und ein und dieselbe Theorie wird beide Fälle umfassen.

Es ist der Allgemeinheit unserer Betrachtungen wegen wesentlich zu bemerken, dass die Möglichkeit einer Umkehrung nicht immer vorhanden ist; d. h. dass es gewisse Umwandlungen giebt, die nicht in genau entgegengesetzter Weise hergestellt werden können. Wenn man z. B. zwei Körper gegen einander reibt, so entwickeln dieselben immer Wärme; sind dieselben aber in Ruhe, so ist es nicht möglich, dieselben dadurch in eine der vorigen gleiche Bewegung zu versetzen, dass man die früher entwickelte Wärme auf dieselben einwirken lässt. Wenn man eine Clark'sche elektromagnetische Maschine [1]) in Bewegung setzt, so kann man einen Platindraht, welcher die beiden Pole verbindet, bis zur Rothgluth erwärmen; aber es ist nicht möglich, die Maschine dadurch in Bewegung zu versetzen, dass man dem Metalldrahte directe Wärme mittheilt u. s. f.

Wir werden sehr bald Gelegenheit haben ausführlicher auf diesen Unterschied zwischen umkehrbaren Kreisprocessen und nicht umkehrbaren Kreisprocessen zurückzukommen.

3) Ist eine beliebige Anzahl aufeinanderfolgender Operationen gegeben, welche alle die Eigenschaft besitzen, dass der Endzustand mit dem Anfangszustande übereinstimmt, so ist es immer möglich, dieselben so zu betrachten, als ob sie einen einzigen Kreisprocess bildeten.

Es mögen zwei solcher geschlossener Kreisprocesse durch die geschlossenen Curven M und N dargestellt sein (man sehe Fig. 43); man verbindet irgend zwei willkürlich gewählte Punkte E und F durch eine beliebige Curve EF. Wir behaupten, dass der einzige Kreisprocess $MEFNFE$ den beiden vorliegenden Kreisprocessen äquivalent sei.

Die Richtigkeit dieser Behauptung ist leicht einzusehen, denn der neue Kreisprocess unterscheidet sich von den beiden anderen nur durch

---

[1]) Man sehe die Beschreibung elektromagnetischer Maschinen in Müller, Physik Bd. II, S. 539.

die beiden genau entgegengesetzten Verwandlungen *EF* und *FE*, welche sich gegenseitig vollkommen aufheben.

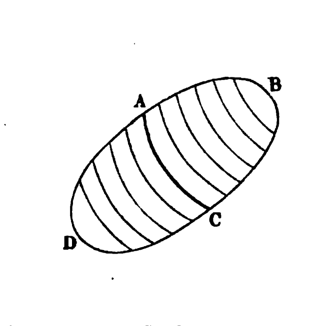
Diese Auseinandersetzung lässt sich selbstverständlich auch auf eine beliebige Anzahl von Kreisprocessen ausdehnen.

4) Man kann einen gegebenen Kreisprocess auch immer in eine unendliche Anzahl anderer zerlegen.

Fig. 43.

Der gegebene Kreisprocess sei *ABCD* (Fig. 44), man zieht eine beliebige Curve *AC* und es wird behauptet, dass man den ursprünglichen durch die beiden Kreisprocesse *ABCA* und *ACDA* ersetzen kann. In der That, das Resultat dieser Ersetzung ist lediglich, dass man in der Reihe von Vorgängen, denen der betrachtete Körper unterworfen wird, zwei entgegengesetzte Umwandlungen *AC* und *CA* zufügt, die sich vollkommen aufheben.

Fig. 44.



Man sieht leicht ein, wie sich das Theorem erweitern lässt. Zerlegt man z. B. den Kreisprocess *ACD* in eine unendliche Anzahl anderer, indem man eine unendlich grosse Zahl solcher Curven wie *AC* zieht, so wird man die Maschine, um die es sich in Wirklichkeit handelt und in der sich der ursprüngliche Kreisprocess *ABCD* vollzieht, durch eine unendliche Anzahl elementarer Maschinen ersetzt denken, in welchen der Körper die neugebildeten unendlich kleinen Kreisprocesse durchläuft. Diese letzte Bemerkung über die Zerlegbarkeit der Kreisprocesse gestattet, dass man keine Rücksicht auf Singularitäten der Curven zu nehmen braucht, da man alle Fälle auf den zurückführen kann, in welchem der Kreisprocess durch eine Curve dargestellt wird, welche weder mehrdeutige Punkte noch Wendepunkte besitzt.

4. Der Carnot'sche Kreisprocess.

Die Betrachtung von Kreisprocessen gestattet von der inneren Arbeit abzusehen und giebt somit theoretische Resultate, welche unabhängig von Hypothesen über die inneren Vorgänge in den Körpern sind. Diese Methode rührt von Sadi Carnot her und ist in seinem Werke: „Réflexions sur la puissance motrice du feu“ gegeben worden. In diesem Werke betrachtet sein Verfasser einen besonderen Kreisprocess, dessen Vollführung die Betrachtungen ungemein vereinfacht; dieser Kreisprocess, den wir nach seinem Entdecker den Carnot'schen nennen wollen, umfasst vier Abschnitte, die man sehr leicht in folgender Reihenfolge darstellen kann.

1) Zuerst wird das Gas mit Körpern umgeben, welche durchaus nichtleitend sind, und alsdann allmälig der Druck vermindert; das Gas dehnt sich aus wie in einer Hülle, welche für Wärme undurchdringbar ist und gelangt vom Anfangszustande, welcher durch den Punkt A (man sehe Fig. 45) definirt wird, zu einem Zustande, der durch den Punkt B dargestellt sein mag. Gleichzeitig nimmt die Temperatur, welche in A gleich t_1 war, ab, und wird im Punkt B gleich t_2 sein.

2) Hiernach wird das Gas mit einem unendlich grossen Körper, mit unendlich grossem Wärmeleitungsvermögen in Verbindung gesetzt, welcher die Temperatur t_2 besitzt. Vermehrt man dann den Druck, so wird das Gas comprimirt, behält aber dabei seine Temperatur t_2 bei und der darstellende Punkt beschreibt die Curve BC.

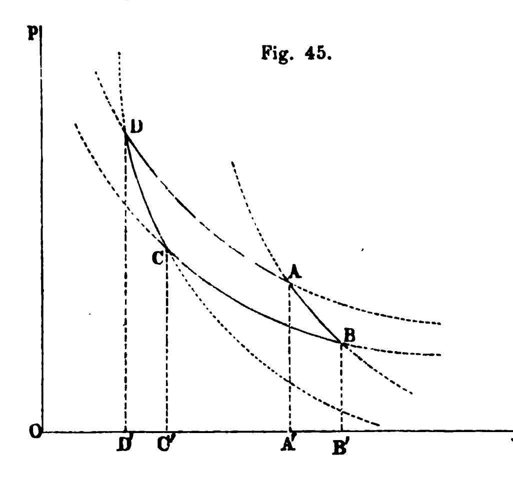


Fig. 45.

3) Alsdann bringt man das Gas wiederum in die jeder Leitungsfähigkeit beraubte Hülle und fährt fort, den Druck zu vermehren, bis die Temperatur des Gases wiederum t_1 geworden ist, der darstellende Punkt beschreibt alsdann die Curve CD.

4) Endlich wird das Gas mit einer zweiten unendlich grossen Masse von unendlich grosser Leitungsfähigkeit in Berührung gebracht, deren Temperatur t_1 ist. Man dehnt das Gas aus und führt den Druck auf den ursprünglichen Werth $A'A$ zurück. Das Gas nimmt, wenn es die

Umwandlung DA, während der seine Temperatur constant und gleich t_1 geblieben ist, durchlaufen hat, seinen Anfangszustand A wieder an.

Es ist einleuchtend, dass diese Reihe von Operationen, welche einen Carnot'schen Kreisprocess bilden, ebenso gut auf einen beliebigen Körper als auf ein Gas anwendbar ist. Man hat den Curven DA und CB, welche eine Zustandsänderung des Körpers bezeichnen, in welchem sich das Volumen ändert, ohne dass die Temperatur einen anderen Werth annimmt, den Namen isothermische Curven [1]) gegeben. Die Curven DC und AB, welche eine Umwandlung vorstellen, während der Körper sich in einer für Wärme undurchlässigen Hülle befindet, in welcher das Volumen geändert wird, so dass Wärme von aussen weder mitgetheilt noch entzogen werden kann, heissen adiabatische Curven.

5. Die Gleichungen der isothermischen und adiabatischen Curven vollkommener Gase.

Für die vollkommenen Gase sind die Gleichungen dieser Curven vollkommen bekannt. Die beiden isothermischen Linien DA und CB stellen die Beziehung dar, welche zwischen Volumen und Druck eines Gases besteht, während die Temperatur constant bleibt; sie besitzen mithin die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p \,.\, v = p_0 \,.\, v_0\,(1 + \alpha \,.\, t_1) = C_1 \\ p \,.\, v = p_0 \,.\, v_0\,(1 + \alpha \,.\, t_2) = C_2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

Es sind dies gleichseitige Hyperbeln, welche die Coordinatenaxen zu Asymptoten haben; die Ordinate der zweiten ist für denselben Werth der Abscisse kleiner als die entsprechende Ordinate der ersten, da $t_1 > t_2$ ist.

Die beiden adiabatischen Curven DC und AB drücken die bemerkenswerthe Beziehung aus, welche zwischen Volumen und Druck eines Gases besteht, wenn sich dasselbe ausdehnt, ohne Wärme von äusseren Körpern zu empfangen oder an solche mitzutheilen, d. h. wenn eine Zunahme der äusseren Energie des Gases lediglich aus einer Verwandlung innerer Energie hervorgeht. Bezeichnet man mit p_1, v_1 die Coordinaten, welche dem Punkte D entsprechen, mit p_1', v_1' die, welche zum Punkte A gehören, so besitzen diese Curven (man sehe Abschnitt III, B, 11, S. 272) die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p \,.\, v^x &= p_1 \,.\, v_1^x \\ \text{und:} \quad p \,.\, v^x &= p_1' \,.\, v_1'^x \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

---

[1]) Diese Bezeichnung tritt, soviel mir bekannt ist, zuerst in der classischen Arbeit Rankine's auf: On the geometrical representation etc. etc. Phil. Trans. 1854. Bd. 144. Der Name adiabatische Curve findet sich noch nicht in derselben.

Es sind dies zwei Curven, welche dieselben Asymptoten besitzen, wie die vorher besprochenen Hyperbeln; sie unterscheiden sich von denselben aber dadurch, dass sie nicht wie jene symmetrisch gegen die Halbirungslinie des Winkels sind, den die Axen Ov und Op mit einander einschliessen; ausserdem nähern sich die adiabatischen Linien der Abscissenaxe viel rascher als der Ordinatenaxe; eine derselben bleibt immer unter der anderen.

6. Der Wirkungsgrad einer Heissluftmaschine, in welcher das Gas einen Carnot'schen Kreisprocess vollführt.

Der Wirkungsgrad einer Heissluftmaschine, welche einen Carnot'schen Kreisprocess vollführt, lässt sich ohne Schwierigkeiten berechnen.

Wir wollen annehmen, dass Punkt D (man sehe Fig. 46) den Anfangszustand des Gases darstelle. In dem ersten Vorgange, welcher

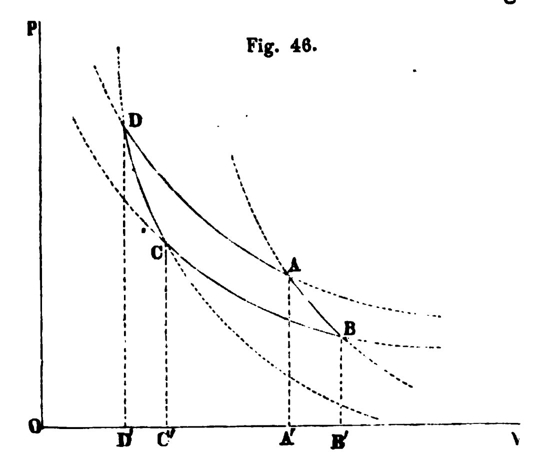


Fig. 46.

durch die isothermische Curve DA wiedergegeben wird, dehnt sich das Gas aus und leistet eine äussere Arbeit, welche leicht berechnet werden kann.

Die zwischen D und A geleistete äussere Arbeit L'_e ist, wenn man Druck und Volumen in D mit p_1 und v_1, in A mit p'_1 und v'_1 bezeichnet:

$$L'_e = \int_{v_1}^{v'_1} p \,.\, dv.$$

Nun ist aber, da die Expansion des Gases längs einer Isotherme erfolgt:

$$p \,.\, v = p_1 \,.\, v_1,$$

mithin:

$$p = p_1 \,.\, v_1 \,.\, \frac{1}{v}$$

und demnach:

$$L'_e = p_1 \cdot v_1 \cdot \int_{v_1}^{v'_1} \frac{dv}{v}$$

und wenn man ausintegrirt:

$$L'_e = p_1 \cdot v_1 \cdot lognat \frac{v'_1}{v_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

Die Wärmemenge Q, welche dem Gase zugeführt werden muss, damit während der Ausdehnung längs DA die Temperatur constant gleich t_1 bleibt, muss der Arbeit L'_e äquivalent sein, d. h. es muss:

$$Q = \frac{1}{J} \cdot p_1 \cdot v_1 \cdot lognat \frac{v'_1}{v_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

sein.

Diese Wärmemenge Q wird von einer unendlich grossen und unendlich gut leitenden Masse, deren Temperatur t_1 ist, an das Gas abgegeben. Q ist der erste, „ursprüngliche Wärmeaufwand“ der Maschine.

Während des zweiten und vierten Vorganges findet keine Aenderung der calorischen Energie äusserer Körper statt, da ja CD und AB adiabatische Curven sind. In der dritten Operation, welche in der Figur der Curve BC entspricht, behält das Gas die Temperatur t_2 und wird von dem Volumen $OB' = v_2$ auf das Volumen $OC' = v'$ comprimirt. Die Arbeit L''_e des äusseren Druckes während dieses Vorganges, ist (man sehe Gleichung 4):

$$L''_e = p_2 \cdot v_2 \cdot lognat \frac{v'_2}{v_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

Damit die Temperatur des Gases ungeändert bleibt, muss ein unendlich grosser und unendlich gut leitender Körper, dessen Temperatur t_2 ist, welcher sich während dieses Vorganges mit dem Gas in Berührung befindet, unaufhörlich die Wärme absorbiren, die entbunden wird. Diese Wärmemenge q ist (man sehe Gleichung 5):

$$q = \frac{1}{J} \cdot p_2 \cdot v_2 \cdot lognat \frac{v'_2}{v_2}.$$

Diese Wärmemenge q muss als für den Gang der Maschine vollkommen verloren angesehen werden. In der That wird dieselbe auf einem unendlichen Körper aufgehäuft, dessen Temperatur t_2 und welcher unfähig ist, die geringste Wärmemenge an einen Körper abzugeben, dessen Temperatur höher als die seinige ist. Diese Wärmemenge q ist daher für eine Umwandlung unbrauchbar, welche bei der Temperatur t_1 stattfindet und sie kann daher in keiner Weise dazu dienen, den ersten Vorgang in einer zweiten Periode der Thätigkeit der Maschine zu unterhalten. Hieraus folgt, dass der Gesammtaufwand gleich dem ursprünglichen ist, also gleich:

$$Q = \frac{1}{J} \cdot p_1 \cdot v_1 \cdot lognat \frac{v'_1}{v_1}$$

und dass der nützliche Aufwand gleich:

$$Q - q = \frac{1}{J} \cdot \left(p_1 \cdot v_1 \cdot lognat \frac{v'_1}{v_1} - p_2 \cdot v_2 \cdot lognat \frac{v'_2}{v_2}\right) \quad . \quad . \quad 7)$$

Schon hieraus könnte man den Wirkungsgrad bestimmen.

7. Andere Ableitung des Wirkungsgrades für den Carnot'schen Kreisprocess.

Der Ausdruck für den nützlichen Aufwand von Wärme kann auch auf andere Weise erhalten werden, indem man direct die äussere Arbeit berechnet, die am Schlusse des gesammten Kreisprocesses überhaupt geleistet worden ist. Diese Arbeit ist gleich der Fläche $DABC$ oder gleich der Differenz der Flächen (man sehe Fig. 46):

$$DABB'D' \text{ und } DCBB'D'.$$

Die Fläche $DABB'D'$ stellt die äussere Arbeit dar, welche das Gas während der beiden ersten Operationen leistet, die durch die Curven DA und AB dargestellt sind; diese ist mithin gleich:

$$p_1 \cdot v_1 \cdot lognat \frac{v'_1}{v_1} + \int_{v'_1}^{v'_2} p \cdot dv.$$

Für die Ausführung der Integration beachtet man, dass

$$p \cdot v^{\varkappa} = p'_1 \cdot v'^{\varkappa}_1$$

ist, oder dass

$$p = \frac{p'_1 \cdot v'^{\varkappa}_1}{v^{\varkappa}}.$$

Es ist mithin:

$$\int_{v'_1}^{v'_2} p \cdot dv = p'_1 \cdot v'^{\varkappa}_1 \cdot \int_{v'_1}^{v'_2} \frac{1}{v^{\varkappa}} \cdot d\,v = \frac{p'_1 \cdot v'^{\varkappa}_1}{\varkappa - 1} \cdot \Big/_{v'_1}^{v'_2} \frac{1}{v^{\varkappa - 1}}$$

$$= \frac{p'_1 \cdot v'^{\varkappa}_1}{\varkappa - 1} \left\{\frac{1}{v'^{\varkappa - 1}_1} - \frac{1}{v'^{\varkappa - 1}_2}\right\}.$$

Multiplicirt man mit $v'^{\varkappa - 1}_1$ in die Klammer hinein, so bleibt ausserhalb der Factor v'_1 stehen und man erhält:

$$\text{Fl. } (ABB'A') = \int_{v'_1}^{v'_2} p \cdot dv = \frac{p'_1 \cdot v'_1}{\varkappa - 1} \cdot \left\{1 - \left(\frac{v'_1}{v'_2}\right)^{\varkappa - 1}\right\}.$$

Da nun p_1 und v_1 die Ordinaten des Punktes D und p'_1 und v'_1 Druck

und Volumen in dem durch A dargestellten Zustande des Gases sind, so muss, weil beide Punkte der Isotherme DA angehören,

$$p'_1 \cdot v'_1 = p_1 \cdot v_1$$

sein.

Setzt man dies ein, so erhält man als Ausdruck für den gesuchten Flächeninhalt:

$$\text{Fläche } (DABB'D') = p_1 \cdot v_1 \cdot log. \frac{v'_1}{v_1} + p_1 \cdot v_1 \cdot \frac{1}{\varkappa - 1}\left[1 - \left(\frac{v'_1}{v'_2}\right)^{\varkappa -}\right] \quad 8)$$

Den Flächeninhalt $D\,C\,B\,B'\,D'$ erhält man auf dieselbe Weise, indem man voraussetzt, dass der Punkt, welcher den Zustand des Gases darstellt, den Weg $D\,C\,B$ anstatt $D\,A\,B$ durchläuft. Es ergiebt sich für diesen Flächeninhalt:

$$\text{Fl. } (DCBB'D') = p_2 \cdot v_2 \cdot lognat \frac{v'_2}{v_2} + \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv$$

oder

$$\text{Fl. } (DCBB'D') = p_2 \cdot v_2 \cdot lognat \frac{v'_2}{v_2} + p_1 \cdot v_1^{\varkappa} \cdot \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^{\varkappa}}$$

und wenn man dieselben Rechnungen wie vorher ausführt:

$$\text{Fl.} (DCBB'D') = p_2 \cdot v_2 \cdot lognat \cdot \frac{v'_2}{v_2} + p_1 \cdot v_1 \cdot \frac{1}{\varkappa - 1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1}\right] \quad 9)$$

Nach Abschnitt III, B, 11, S. 272 bestehen zwischen den Grössen v_1 und v_2, v'_1 und v'_2 die bekannten Gleichungen:

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1} = \frac{1 + \alpha \cdot t_2}{1 + \alpha \cdot t_1}$$

$$\left(\frac{v'_1}{v'_2}\right)^{\varkappa - 1} = \frac{1 + \alpha \cdot t_2}{1 + \alpha \cdot t_1}.$$

Hieraus ergiebt sich, dass:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v'_1}{v'_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 10)$$

Diese letzte Gleichung zeigt, dass die äusseren Arbeiten, welche den Zustandsänderungen AB und CD entsprechen, unter einander gleich sind. Folglich wird die Differenz der betrachteten Flächeninhalte Fl. $(DABB'D')$ — Fl. $(DCBB'D')$ = Fl. $(ABCD)$, oder die gesuchte äussere Arbeit L dargestellt durch:

$$L = p_1 \cdot v_1 \cdot lognat \frac{v'_1}{v_1} - p_2 \cdot v_2 \cdot lognat \frac{v'_2}{v_2} \quad \ldots \quad 11)$$

Dies ergiebt für den Werth des nützlichen Wärmeaufwandes $Q - q$ denselben Ausdruck, den wir schon vorhin in Gleichung 7) gefunden hatten:

$$Q - q = \frac{1}{J} \cdot \left(p_1 \cdot v_1 \cdot lognat \frac{v'_1}{v_1} - p_2 \cdot v_2 \cdot lognat \frac{v'_2}{v_2}\right).$$

Nimmt man jedoch Rücksicht auf die Gleichung 10):

$$\frac{v'_1}{v'_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

so kann man auch einfacher schreiben:

$$Q - q = \frac{1}{J} \cdot (p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2) \cdot lognat \frac{v'_1}{v_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12)$$

Der Wirkungsgrad W der Maschine

$$W = \frac{Q - q}{Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 13)$$

d. h. das Verhältniss des nützlichen Wärmeaufwandes zum Gesammtaufwande oder der Procentsatz der zugeführten Wärme, welche in Arbeit umgesetzt worden, ist folglich, da sich der Logarithmus hebt:

$$W = \frac{p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

Diesem Ausdrucke kann eine sehr einfache, bemerkenswerthe Gestalt gegeben werden. Es ist bekanntlich:

$$p_1 \cdot v_1 = p_0 \cdot v_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_1)$$

und:

$$p_2 \cdot v_2 = p_0 \cdot v_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t_2),$$

mithin:

$$W = \frac{p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} = \frac{\alpha \cdot (t_1 - t_2)}{1 + \alpha \cdot t_1}.$$

Aus diesem Ausdrucke geht hervor, dass der Wirkungsgrad einer nach einem Carnot'schen Kreisprocesse arbeitenden Maschine lediglich von den Temperaturextremen abhängt, zwischen denen die Maschine thätig ist.

Wenn man diesen Ausdruck durch α dividirt, so geht er über in:

$$\frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{\alpha} + t_1}$$

und bezeichnet man, wie gewöhnlich, mit:

$$\frac{1}{\alpha} + t = T$$

die Temperaturen, gezählt von dem Punkte $-\frac{1}{\alpha}$ aus, den man auf Grund von Betrachtungen, die wir später kennen lernen werden, den absoluten Nullpunkt der Temperatur nennt, so erhält man:

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 15)$$

Da man die vom absoluten Nullpunkte aus gezählten Temperaturen „absolute Temperaturen" nennt, so kann man als Ergebniss unserer Betrachtungen folgenden Satz aussprechen:

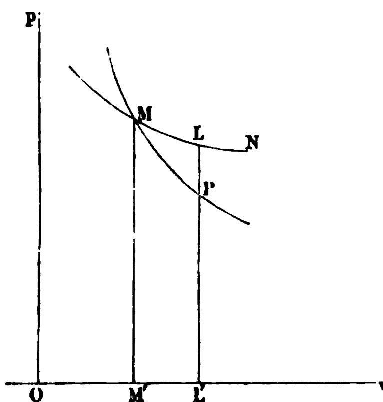
Der Wirkungsgrad einer Heissluftmaschine, in welcher vom Gase ein Carnot'scher Kreisprocess vollführt wird, ist gleich der Differenz der absoluten Temperaturen, zwischen denen die Maschine thätig ist, getheilt durch die grössere dieser Temperaturen.

Eine Heissluftmaschine, welche genau einen Carnot'schen Kreisprocess vollführt, kann nun freilich nicht hergestellt werden; es ist überhaupt kaum möglich eine Heissluft- oder Gasmaschine zu bauen, in welcher nur Ausdehnungsphänomene stattfinden, d. h. eine Heissluftmaschine in welcher alle Vorgänge aus gleichzeitigen Volumen- und Druckänderungen bestehen. Im Allgemeinen geht in den gewöhnlichen Maschinen der Ausdehnung des Gases immer eine andere Zustandsänderung voraus, in welcher sich das Gas bei constantem Drucke ausdehnt oder sich bei constantem Volumen erwärmt. Nichtsdestoweniger musste man zuerst den Carnot'schen Kreisprocess studiren, weil er der einfachste ist und weil alle anderen auf diesen zurückgeführt werden können, indem man diese in unendlich viele und unendlich kleine Kreisprocesse zerlegt denkt, von denen sich jeder unendlich wenig von dem vorhergehenden unterscheidet und von denen jeder einen Carnot'schen Kreisprocess vollführt.

8. Eine Eigenschaft der adiabatischen Curven.

Wir müssen zunächst eine Eigenschaft der adiabatischen Curven untersuchen, welche leicht darüber zu entscheiden gestattet, ob die Zustandsänderung eines Gases eine Absorption oder eine Entwickelung von Wärme fordert.

Fig. 47.



Es möge MN (man sehe Fig. 47) die Curve sein, welche die Zustandsänderung darstellt, und L ein dem Punkte M unendlich benachbarter.

Wir wollen uns nun vornehmen zu untersuchen, ob eine Absorption oder Entwickelung von Wärme stattfindet, wenn das Gas die unendlich kleine Zu-

standsänderung ML erleidet. Wir legen alsdann durch den Punkt M, dessen Coordinaten p_1 und v_1 sind, die adiabatische Curve, deren Gleichung

$$p \,.\, v^{x} = p_1 \,.\, v_1^{x}$$

sein wird.

Diese Curve schneidet die Ordinate LL' im Punkte P, welcher in dem Falle, den wir in der Figur vor uns haben, unterhalb des Punktes L liegt; wir behaupten, dass hieraus folgt, dass die Transformation ML mit einer Aufnahme von Wärme durch das Gas verknüpft ist. Denn wäre keine Wärmemenge mitgetheilt worden, so wäre der dem Volumen OL' entsprechende Druck $L'P$ gewesen; der Druck ist aber grösser, er ist gleich $L'L$, es muss also eine Wärmemenge von aussen zugeführt worden sein.

Hätte sich die Curve ML unterhalb der adiabatischen Curve befunden, so hätte das Gas im Gegentheil Wärme an äussere Körper abgegeben.

9. Heissluftmaschinen, in welchen das Gas einen beliebigen Kreisprocess durchläuft.

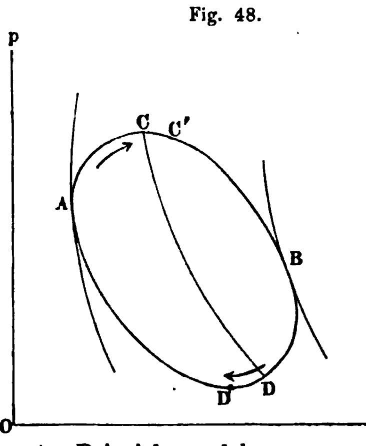
Betrachten wir jetzt eine beliebige, geschlossene Curve, welche einen Kreisprocess darstellen mag, dem ein Gas in einer Heissluftmaschine unterworfen wird. Wir wollen mit Rücksicht auf die Bemerkungen, die wir vorhin gemacht haben, voraussetzen, dass die Curve durchaus convex sei und keinen vielfachen Punkt enthalte.

Wir ziehen (man sehe Fig. 48) alle möglichen adiabatischen Curven, welche durch das System von Gleichungen

$$p \,.\, v^{x} = K$$

dargestellt werden, wenn K ein variabler Parameter ist. Unter allen Linien dieser Schaar giebt es immer zwei, zwischen denen die Curve $ACBD$, welche die Erscheinung darstellt, eingeschlossen ist. Wir nennen t_1 und t_2 die beiden Temperaturen, welche den Punkten A und B entsprechen, in welchen die äussersten adiabatischen Curven die betrachtete geschlossene Curve $ACBD$ berühren, und wir setzen, um die Vorstellungen an ein bestimmtes Beispiel anzulehnen, voraus, dass t_2 grösser sei als t_1.

Fig. 48.



Es ist ersichtlich, dass, wenn der Vorgang ein solcher ist, dass die Maschine eine gewisse Menge calorischer Energie in äussere Energie umsetzt, der Punkt, welcher in jedem Augenblicke den Zustand des Gases darstellt, die Curve in dem Sinne durchlaufen muss, welchen die Pfeile andeuten, die in der Figur angegeben sind. Es ist, nach dem was im vorhergehenden Paragraphen 8) bewiesen worden ist, einleuchtend, dass das Gas in jedem Punkte des Bogens ACB Wärme aufnimmt und auf dem ganzen Bogen BDA Wärme abgiebt. Denn zieht man irgend eine adiabatische Curve CD, welche die geschlossene Curve in C und D schneidet, so befindet sich das Stückchen CC' der letzteren, in dem Sinne des Pfeiles genommen, oberhalb der adiabatischen Curve, während das Element DD' des Bogens sich unterhalb derselben befindet.

Die Grössen der aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen lassen sich leicht berechnen.

Die Wärmemenge Q', welche von A über C bis B dem Gase von aussen zugeführt worden ist, beträgt $c_v \,.\, (t_2 - t_1)$, vermehrt um das Wärmeäquivalent der äusseren Arbeit, so dass man erhält:

$$Q' = c_v \,.\, (t_2 - t_1) + \frac{1}{J} \cdot \int p' \,.\, dv \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 16)$$

Während des zweiten Abschnittes, in welchem der den Zustand des Gases darstellende Punkt den Weg von B über D nach A durchläuft, giebt das Gas eine Wärmemenge Q'' ab, welche nach den vorhergehenden Betrachtungen einen Werth:

$$Q'' = c_v \,.\, (t_2 - t_1) + \frac{1}{J} \cdot \int p'' \,.\, dv$$

besitzt.

Hierin bezeichnen, wie immer, c_v die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, J das mechanische Wärmeäquivalent und p' den Druck längs des Bogens ACB, und p'' den Druck längs des Bogens BDA.

Es folgt hieraus, dass der nützliche Wärmeaufwand q':

$$q' = \frac{1}{J} \cdot \left(\int p' \,.\, dv - \int p'' \,.\, dv \right) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 17)$$

ist.

Es gilt nun noch die etwas schwierigere Aufgabe zu lösen, nämlich die, den totalen Aufwand zu bestimmen.

Um diesen zu erhalten, muss man untersuchen, ob nicht ein Antheil von dem ersten Wärmeaufwande Q':

$$Q' = c_v \,.\, (t_2 - t_1) + \int p' \,.\, dv$$

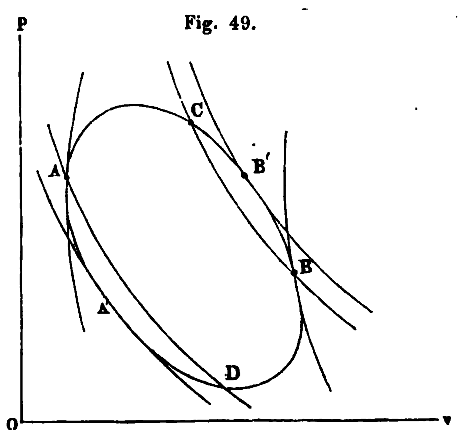
wieder benutzt werden kann und welcher Antheil desselben für immer verloren ist. Man kann nämlich behaupten, dass der erste Ausdruck

$c_v \,.\, (t_2 - t_1)$ eine andere Art von Wärmeaufwand darstellt, als der andere Theil.

In der That wird diese in der ersten Phase des ganzen Processes absorbirte Wärmemenge in der zweiten vollständig wieder ersetzt und wir werden zeigen, dass dieser Wiederersatz unter solchen Verhältnissen erfolgt, dass diese längs *BDA* abgegebene Wärmemenge zur Einleitung einer neuen Periode der Thätigkeit der Maschine verwendet werden kann.

Die Curve *ACBDA* (man sehe Fig. 49), welche den Kreisprocess darstellt, liegt zwischen zwei adiabatischen Linien, welche *ACBDA* in

Fig. 49.



den Punkten *A* und *B* berühren, in denen die Temperaturen t_1 und t_2 sind; die geschlossene Curve liegt aber auch zwischen zwei isothermischen Linien, welche dieselbe in den Punkten *A'* und *B'* berühren, welche den Temperaturextremen t'_1 und t'_2 entsprechen, die im Kreisprocesse vorkommen.

Ausserdem ziehen wir noch die isothermischen Linien *AD* und *CB*, welche durch die Punkte *A* und *B* hindurchgehen. Dann ist die Temperatur in *A* gleich t_1, in *C* ist sie, wie in *B*, t_2, in *B'* sei dieselbe t'_2, in *D* ist sie wie in *A* gleich t_1 und in *A'* ist sie t'_1.

Dann wird

die von *A* bis *C* vom Gase aufgenommene Wärmemenge:

$$c_v \,.\, (t_2 - t_1) + \frac{1}{J} \cdot \int_A^C p' \,.\, dv,$$

die von *C* bis *B'* vom Gase aufgenommene Wärmemenge:

$$c_v \,.\, (t'_2 - t_2) + \frac{1}{J} \cdot \int_C^{B'} p' \,.\, dv,$$

die von *B'* bis *B* vom Gase aufgenommene Wärmemenge:

$$-c_v \,.\, (t'_2 - t_2) + \frac{1}{J} \cdot \int_{B'}^{B} p' \,.\, dv.$$

Die gesammte Wärmemenge, welche in dem ersten Abschnitte aufgenommen worden ist, beträgt folglich, wie schon in Gleichung 16) ausgedrückt ist:

$$Q' = c_v \,.\, (t_2 - t_1) + \frac{1}{J} \cdot \int_A^B . \, p' \,.\, dv.$$

Ebenso hat man in der zweiten Phase des Kreisprocesses:
Von B bis D wird eine Wärmemenge abgegeben, welche gleich:

$$c_v \,.\, (t_2 - t_1) + \frac{1}{J} \cdot \int_B^D p'' \,.\, dv.$$

Von D bis A' wird eine Wärmemenge abgegeben, welche gleich:

$$c_v \,.\, (t_1 - t_1') + \frac{1}{J} \cdot \int_D^{A'} p'' \,.\, dv.$$

Von A' bis A wird eine Wärmemenge abgegeben, welche gleich:

$$- c_v \,.\, (t_1 - t_1') + \frac{1}{J} \cdot \int_A^{A'} p'' \,.\, dv.$$

Im Ganzen beträgt mithin die vom Gase abgegebene Wärmemenge (man sehe Gleichung 17):

$$Q'' = c_v \,.\, (t_2 - t_1) + \frac{1}{J} \cdot \int_A^B p'' \,.\, dv.$$

Aber der Theil $c_v \,.\, (t_2 - t_1)$, der von B bis D entbunden worden ist, kann vollständig von A bis C aufgewendet und für einen zweiten Umlauf der Maschine benutzt werden. Denken wir uns nämlich zwischen AD und CB unendlich viele, unendlich benachbarte isothermische Linien gezogen, welche den Temperaturen t_1, $t_1 + \varDelta t$, $t_1 + 2\varDelta t \ldots$ und $t_1 + n \,.\, \varDelta t = t_2$ entsprechen. Diese Linien werden die beiden Bogen AC und BD in unendlich viele Bogenelemente zerlegen, die wir auf der Strecke von A bis C mit $a_1, a_2 \ldots a_n$ und von B bis D mit $a_1', a_2' \ldots a_n'$ bezeichnen wollen. An den Enden jedes dieser Bogen, nimmt das Gas folgende Temperaturen an:
zunächst auf AC

$$\overbrace{t_1, \quad t_1 + \varDelta t,}^{a_1} \quad \overbrace{\quad t_1 + 2 \,.\, \varDelta t,}^{a_2} \quad \ldots\ldots$$

$$t_1 + \overbrace{(n-2) \,.\, \varDelta t, \quad t_1 +}^{a_{n-1}} \overbrace{(n-1) \,.\, \varDelta t, \quad t_1}^{a_n} + n \,.\, \varDelta t = t_2$$

und längs BD

$$t_2 = t_1 + n \,.\, \overbrace{\varDelta t, t_1 + (n}^{a_1'} - 1) \,.\, \overbrace{\varDelta t, t_1 + (n - 2) \,.}^{a_2'} \varDelta t, \ldots$$

$$t_1 + \overbrace{3 \,.\, \varDelta t, \; t_1}^{a_{n-2}'} + \overbrace{2 \,.\, \varDelta t, \; t_1 +}^{a_{n-1}'} \overbrace{\varDelta t, t_1}^{a_n'}.$$

Es ist aber einleuchtend, dass, wenn man die äussersten Vorgänge a_n und a'_n unberücksichtigt lässt, was einen Fehler von unendlich kleiner Grösse bedingt, so sind die Temperaturänderungen des Gases paarweise einander gleich, jedoch von entgegengesetzten Vorzeichen. Man kann daher die bei dem einen Processe von unendlich kleiner Grösse gewonnene Wärme benutzen, um den anderen unendlich kleinen Process von gleicher Grösse, aber entgegengesetztem Vorzeichen hervorzurufen.

So kann man z. B. die Temperaturerhöhung, welche in dem Vorgange a_1 stattfindet, durch die Temperaturerniedrigung hervorrufen, welche in der unendlich kleinen Zustandsänderung a'_{n-1} vor sich geht; um die Ausführbarkeit dieses Gedankens einzusehen, braucht man nur anzunehmen, dass die Wärmemenge, welche durch die Temperaturerniedrigung in dem Vorgange a'_{n-1} entbunden wird, von irgend einem Körper aufgenommen wird, dessen Temperatur $t_1 + \Delta t$ ist, und dass das Gas, welches die Temperatur t_1 besitzt, diese Wärmemenge von diesem Körper in dem Vorgange a_1 entnähme. Eine genau gleiche Betrachtung kann man für jedes der anderen Paare solcher Verwandlungen, für a_2 und a'_{n-2}, a_3 und a'_{n-3} u. s. f. anstellen. Man sieht mithin, dass die Wärmemenge $c_v \,.\, (t_2 - t_1)$, nachdem sie einmal mitgetheilt worden ist, dem Gange der Maschine unendlich lange dienen kann, indem sie immer von der zweiten Phase des einen Kreisprocesses auf die erste Phase der nächsten Wiederholung des Kreisprocesses übergeht.

Eine solche unaufhörliche Wanderung der Wärmemenge $c_v \,.\, (t_2 - t_1)$ wird sich freilich praktisch nicht ausführen lassen, ohne dass erhebliche Verluste stattfinden; man könnte sich jedoch eine ganz vollkommene Maschine wenigstens vorstellen, in welcher dieser Verlust verschwindend wäre. Unter dieser Voraussetzung ist der Gesammtaufwand, nachdem die Maschine einmal in Gang gesetzt ist, nur noch gleich Q:

$$Q = \frac{1}{J} \cdot \int_A^B p \,.\, dv.$$

Wir werden sehen, dass er noch kleiner sein kann.

Ich ziehe (man sehe Fig. 50) eine unendlich grosse Schaar unendlich benachbarter adiabatischer Curven und ersetze somit den Kreisprocess der wirklichen Maschine durch eine unendliche Anzahl unendlich kleiner Kreisprocesse. Jeder dieser kleinen Kreisprocesse wird ein krummliniges Viereck, welches durch zwei endliche Stücke zweier unendlich benachbarter adiabatischer Curven und durch zwei unendlich kleine Bögen der gegebenen Curve gebildet wird.

Wenn diese beiden unendlich kleinen Bögen Theile von isothermischen Curven wären, so hätte man wiederum den Fall eines Carnot'schen Kreisprocesses vor sich. Es ist jedoch leicht einzusehen, dass man ohne merklichen Fehler annehmen kann, jeder dieser unendlich kleinen Kreisprocesse wäre wirklich ein Carnot'scher.

Der Fehler, den man hierbei begeht, wenn man sich z. B. CE und

DF durch isothermische Curven ersetzt denkt, ist unendlich klein, zweiter Ordnung, kann also vernachlässigt werden.

Fig. 50.

Alsdann wird der betrachtete unendlich kleine Kreisprocess vergleichbar mit der Art, die wir bereits in Paragraph 6 und 7 untersucht haben.

Bezeichnet man also die Temperaturen, zwischen denen dieselbe arbeitet, mit t' und t'', so wird der Wirkungsgrad der nach einem solchen unendlich kleinen Carnot'schen Kreisprocesse arbeitenden Maschine:

$$w = \frac{\alpha \,.\, (t' - t'')}{1 + \alpha \,.\, t'}.$$

Für die Bestimmung des Wirkungsgrades kann man also für jede ganz beliebige wirkliche Maschine eine unendliche Anzahl elementarer Maschinen gesetzt denken, von denen jede einen unendlich kleinen Carnot'schen Kreisprocess vollführt. Die Temperaturen in diesen unendlich kleinen Carnot'schen Kreisprocessen sind alsdann die Temperaturen, welche den Durchschnittspunkten der adiabatischen Linien mit der Curve entsprechen, welche den Gang der wirklichen Maschine darstellt.

Es ist sehr wichtig zu bemerken, dass in einigen dieser unendlich kleinen Kreisprocesse die tiefste vorkommende Temperatur höher sein kann als die höchste Temperatur, welche in einem anderen stattfindet. Dann braucht die von dem Gase abgegebene Wärmemenge $\frac{1}{J} \cdot \int p'' \,.\, dv$ nicht vollständig verloren zu sein; denn ein Theil derselben kann auf einem Körper abgelagert werden, welcher eine Temperatur besitzt, die gleich oder höher als die höchste Temperatur des Gases während eines oder einiger der anderen Kreisprocesse ist; alsdann kann man diese Wärmemenge dem Gase in diesen Kreisprocessen mittheilen und dadurch den ersten Wärmeaufwand vermindern.

Wenn wir übrigens zusehen, wenn eine solche theilweise Uebertragung möglich sein wird, so finden wir mit Rücksicht auf eine Bemer-

kung, die wir vorher gemacht haben, dass dies dann der Fall sein wird, wenn es in der Curve BDA (man sehe Fig. 50) Punkte giebt, in denen die Temperatur höher ist, als in einigen Punkten der Curve ACB. Wir wollen die Möglichkeit, dass ein Theil der längs BDA abgegebenen Wärme benutzt werden könne, um als ein Theil des ersten Wärmeaufwandes auf der Curve ACB zu dienen, an einem Beispiele noch näher zu erläutern suchen.

Nehmen wir z. B. an, dass einer dieser unendlich kleinen Kreisprocesse zwischen den Grenztemperaturen t' und t'' stattfinde $(t' < t'')$ und man dem Gase in der ersten Phase der Verwandlung eine Wärmemenge $q = \frac{1}{J} . p . dv$ mittheile. Man verwerthet von diesem ersten Wärmeaufwande q einen Bruchtheil:

$$w = \frac{\alpha . (t' - t'')}{1 + \alpha . t'}$$

und der ergänzende Bruch:

$$q . (1 - w) = q . \left(1 - \frac{\alpha . (t' - t'')}{1 + \alpha t'}\right) = q \left(\frac{1 + \alpha . t''}{1 + \alpha . t'}\right)$$

wird auf einen Körper abgesetzt, dessen Temperatur t'' ist. Diese letzte Wärmemenge $q . (1 - w)$ kann verwendet werden, um eine andere elementare Maschine in Gang zu setzen, welche zwischen den Temperaturen t'' und t''' arbeitet, wobei t'' die Temperatur sein mag, bei welcher Wärme aufgenommen wird. Wir wollen voraussetzen, dass diese Wärmemenge $q . (1 - w)$ in der ersten Phase des neuen Kreisprocesses vollständig zur Verwendung gekommen sei. Dann ist ein Bruchtheil w' derselben:

$$w' = \frac{\alpha . (t'' - t''')}{1 - \alpha . t''}$$

in äussere Arbeit umgesetzt worden und der Rest wird auf einem Körper, dessen Temperatur t''' ist, abgelegt. Man wird also in Summa von dem ursprünglichen Aufwande $q = \frac{1}{J} . p . dv$, welcher hier den Totalaufwand repräsentirt, einen Bruchtheil gleich:

$$\frac{\alpha . (t' - t'')}{1 + \alpha . t'} + \frac{\alpha . (t'' - t''')}{1 + \alpha . t''} . \frac{1 + \alpha . t''}{1 + \alpha . t'} = \frac{\alpha . (t' - t''')}{1 + \alpha . t}$$

wirklich nützlich verwerthen.

Es könnte sich selbst ereignen, dass die bei der Temperatur t''' abgegebene Wärmemenge ihrerseits wieder weiter dazu dienen könnte, einen weiteren unendlich kleinen Kreisprocess einzuleiten, dessen Temperaturextreme t''' und t^{IV} sind und in dieser Weise weiter.

Man kann also schliesslich die wirkliche Maschine durch unendlich viele elementare Maschinen ersetzt denken, von denen ein Theil wirklich Wirkungsgrade von der Form w:

$$w = \frac{\alpha . (t - t')}{1 + \alpha . t}$$

besitzt, die anderen aber werden derart zusammengesetzt, dass dieselben zusammengesetzte Maschinen bilden, deren Wirkungsgrad grösser ist, als der jeder einzelnen Maschine. Die Wirkungsgrade dieser zusammengesetzten Maschinen haben die Form:

$$w' = \frac{\alpha \,.\, (t_1 - t_2)}{1 + \alpha \,.\, t_1};$$

worin t_1 eine Temperatur ist, welche in der ersten Phase ACB vorkommt, und t_2 eine Temperatur, welche zum zweiten Abschnitte BDA gehört (man sehe Fig. 50).

Dieser Werth w' kann ein Maximum erreichen, welches man erhält, wenn man t_1 durch die höchste Temperatur der ersten Phase, und t_2 durch die tiefste der zweiten ersetzt. Seien T_1 und T_2 diese äussersten Temperaturen vom absoluten Nullpunkte aus gerechnet; so ist ersichtlich, dass der Wirkungsgrad mehrerer einfacher oder zusammengesetzter Maschinen, welche zusammen der wirklichen Maschine gleichwerthig sind, höchstens gleich:

$$w = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

sein kann.

Hieraus folgt der wichtige Satz:

Wenn irgend eine Heissluftmaschine gegeben ist, welche zwischen zwei gegebenen Temperaturgrenzen T_1 und T_2 arbeitet, so ist der Wirkungsgrad höchstens gleich der Differenz $T_1 - T_2$ der absoluten Temperaturen, zwischen denen die Maschine arbeitet, dividirt durch die höchste T_1 dieser Temperaturen.

10. Heissluftmaschinen, deren Wirkungsgrad ein Maximum ist.

Aus der Auseinandersetzung des letzten Paragraphen geht hervor, dass eine Heissluftmaschine dann die grössten Vortheile bietet, wenn dieselbe einen Carnot'schen Kreisprocess vollführt. Dann hat der Wirkungsgrad den Maximalwerth, den derselbe überhaupt erreichen kann, weil alle unendlich kleinen Kreisprocesse, in die man einen Carnot'schen durch adiabatische Curven zerlegen kann, denselben und den höchsten Wirkungsgrad haben, nämlich:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

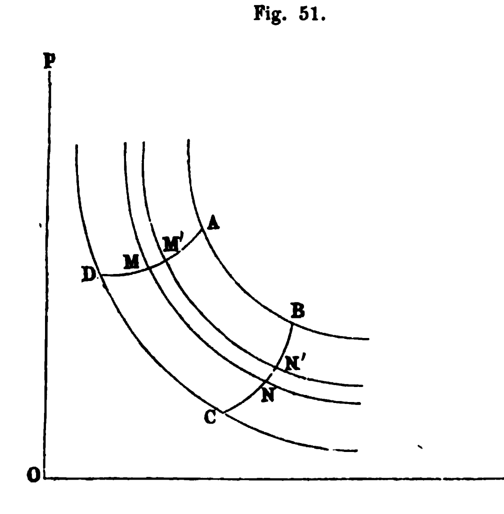
Diese Art von Heissluftmaschinen, deren praktische Ausführung der Technik fast unübersteigliche Schwierigkeiten darbieten würde, ist jedoch

nicht die einzige, welche diesen Vorzug geniesst; es giebt unendlich viele andere, welche denselben Vortheil darbieten. Damit ein Kreisprocess das Maximum des Wirkungsgrades besitze, muss derselbe folgende Bedingungen erfüllen:

1) Der Austausch von Wärme zwischen dem Gase und äusseren Körpern muss bei constanten Temperaturen stattfinden, so dass die Curve, welche den Gang der Maschine darstellt, zwei isothermische Linien enthält, welche den Grenztemperaturen t_1 und t_2 entsprechen.

2) Die beiden Vorgänge, durch welche man von einer isothermischen Curve zur anderen übergeht, um den Kreisprocess zu schliessen, müssen so beschaffen sein, dass jede von diesen beiden Zustandsänderungen alle Wärme liefert, welche nöthig ist, um die andere hervorzubringen.

Fig. 51.



Zunächst soll gezeigt werden, dass man sich unendlich viele Kreisprocesse denken kann, welche diesen Bedingungen genügen; hierauf werden wir beweisen, dass alle denselben Wirkungsgrad besitzen, wie eine Heissluftmaschine, welche einen Carnot'schen Kreisprocess vollführt.

AB und CD (man sehe Fig. 51) mögen zwei isothermische Linien sein, welche den Temperaturen t_1 und t_2 entsprechen, DA mag eine beliebige Curve sein, welche den Vorgang darstellt, den das Gas erleidet, wenn es von einer Isotherme zur anderen übergeht. Die Aufgabe besteht alsdann darin, eine solche Curve BC zu finden, dass die derselben entsprechende Zustandsänderung die gesammte Wärmemenge wieder erzeugt, welche zur Verwandlung DA nöthig ist, und zwar unter Umständen, unter denen sie von Neuem angewendet werden kann.

Wir wollen uns vorstellen, dass man zwischen AB und CD unendlich viele unendlich benachbarte isothermische Linien gezogen hätte, wie z. B. MN, $M'N'$ u. s. f. Sie mögen alle in das Gleichungssystem:

$$p \, . \, v = H \quad \dots\dots\dots\dots \quad 20)$$

einbegriffen sein, wo H ein Parameter ist, welcher zwischen den constanten Werthen H_1 und H_2 variabel ist, die den beiden Grenzcurven:

$$\left.\begin{array}{l} H_1 = p_0 \,.\, v_0 \,.\, (1 + \alpha \,.\, t_1) \\ H_2 = p_0 \,.\, v_0 \,.\, (1 + \alpha \,.\, t_2) \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 21)$$

angehören.

Diese Linien schneiden die Curve DA in unendlich vielen Punkten, von denen jeder durch einen Werth von H und einen Werth von v bestimmt ist, so dass die Curve DA selbst, welche der geometrische Ort dieser Punkte ist, durch eine Gleichung von der Form:

$$v = \varphi\,(H) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 22)$$

dargestellt werden kann.

Wenn wir nun die Gleichung der Curve BC suchen wollen, so müssen wir uns zu diesem Zwecke der Bedingung erinnern, dass die in der unendlich kleinen Zustandsänderung MM' absorbirte Wärmemenge dQ_1 gleich der Wärmemenge dQ_2 sein muss, welche in der unendlich kleinen Zustandsänderung NN' abgegeben wird. Ausserdem wird, weil MM' und NN' zwischen zwei unendlich benachbarten Isothermen liegt, dQ_1 auch bei derselben Temperatur absorbirt, bei welcher dQ_2 abgegeben wird.

Nun ist aber dQ_1 (mit Rücksicht auf Gleichung 16, Seite 329):

$$dQ_1 = c_v \cdot \frac{\partial t}{\partial H} \cdot dH + \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v}{\partial H} \cdot dH \quad \ldots \quad 23)$$

und die zweite Wärmemenge dQ_2:

$$dQ_2 = c_v \cdot \frac{\partial t}{\partial H} \cdot dH + \frac{1}{J} \cdot p' \cdot \frac{\partial v'}{\partial H} \cdot dH \quad \ldots \quad 24)$$

Man hat mithin, da:

$$dQ_1 = dQ_2$$

sein soll,

$$p \cdot \frac{\partial v}{\partial H} = p' \cdot \frac{\partial v'}{\partial H} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 25)$$

Zufolge der Gleichung 20) ist aber:

$$p \,.\, v = H \text{ und } p' \,.\, v' = H.$$

Hieraus folgt:

$$p = \frac{H}{v} \text{ und } p' = \frac{H}{v'},$$

und wenn man dies einsetzt, geht diese Formel über in:

$$\frac{H}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial H} = \frac{H}{v'} \cdot \frac{\partial v'}{\partial H}.$$

Wenn man diesen Ausdruck integrirt, entsteht:

$$lognat\; v' = lognat\; v + c,$$

oder:

$$lognat\ v' = lognat\ (C \, . \, v).$$

Hieraus ergiebt sich:

$$v' = C \, . \, v \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 26)$$

Wenn also $v = \varphi\ (H)$ die Curve DA darstellt, so wird die gesuchte Curve BC durch die Gleichung $v' = C \, . \, \varphi\ (H)$ definirt. Dies ist aber eine unendliche Anzahl von Linien, da in dieser Formel eine willkürliche Constante C vorkommt.

In dem Kreisprocesse $ABCD$ kann man den Wärmeaustausch, welcher längs der Linien BC und DA stattfindet, für die Ermittelung des Wirkungsgrades vollständig vernachlässigen, da die längs DA abgegebene Wärmemenge vollständig genügt, aber auch gänzlich verbraucht wird, um in einer Wiederholung des Kreisprocesses die in der Zustandsänderung BC verbrauchte Wärme zu ersetzen.

Für die Ermittelung des Wirkungsgrades verhalten sich demnach zwei Curven, welche der Gleichung 26) genügen, ähnlich wie zwei adiabatische Linien. Alsdann ist der Wirkungsgrad W der Maschine einfach gleich:

$$W = \frac{\int_A^B p' \, . \, dv - \int_C^D p'' \, . \, dv}{\int_A^B p' \, . \, dv} \quad \ldots \ldots \quad 27)$$

p' bezeichnet den Druck längs der isothermischen Curve AB, und p'' längs der Isotherme CD.

Dieser Ausdruck lässt sich ebenso berechnen, wie in dem Falle eines Carnot'schen Kreisprocesses.

Die Coordinaten des Punktes A wollen wir mit p_1, v_1, die des Punktes B mit p'_1, v'_1, die des Punktes C mit p'_2, v'_2 und die von D mit p_2, v_2 bezeichnen. Dann ist der Ausdruck 27 (man sehe diesen Abschnitt 7, Gl. 11), S. 325):

$$W = \frac{p_1 \, . \, v_1 \, . \, lognat\ \frac{v'_1}{v_1} - p_2 \, . \, v_2 \, . \, lognat\ \frac{v'_2}{v_2}}{p_1 \, . \, v_1 \, . \, lognat \, . \, \frac{v'_1}{v_1}}.$$

Zufolge der Ableitung der Gleichung 26) ist aber:

$$v'_1 = C \, . \, v_1 \, ,$$
$$v'_2 = C \, . \, v_2,$$

mithin:

$$\frac{v_1'}{v_1} = \frac{v_2'}{v_2}.$$

Hieraus ergiebt sich, dass der Wirkungsgrad W:

$$W = \frac{p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1},$$

oder wenn man die absoluten Temperaturen einführt:

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 28)$$

wird. Dies ist derselbe Ausdruck, den wir beim Carnot'schen Kreisprocesse gefunden haben.

11. Die Maschine von R. Stirling.

Nachdem wir das allgemeinste Gesetz, welches für die Zustandsänderungen eines Gases gelten muss, gefunden haben, damit eine Maschine, die zwischen gegebenen Temperaturgrenzen thätig ist, den Maximalwerth des ökonomischen Coefficienten besitzt, werden wir sehr rasch die speciellen Fälle erledigen können, welche in der Praxis ausgeführt worden sind.

Man kann zunächst voraussetzen, dass die Gleichung 22):

$$v = \varphi\,(H)$$

die einfache Form:

$$v = const. \quad \ldots\ldots\ldots \quad 29)$$

habe.

Alsdann hat man es mit der Heissluftmaschine zu thun, welche Robert Stirling [1]) um das Jahr 1816 erfunden hat.

Die beiden Linien, welche das Paar isothermischer Curven vereinigen, sind zwei gerade, der Druckaxe Op parallele Linien, und die gebrochene Linie, welche den Kreisprocess darstellt, hat die Form wie $ABCD$, welche Figur 52 (a. f. S.) zeigt.

Die Reihe von Zustandsänderungen, welche das Gas durchläuft, lässt sich leicht angeben. Der Punkt A mag den Anfangszustand des Gases darstellen; in demselben mag die Gewichtseinheit Gas das Volumen OA', den Druck $A'A$ bei einer willkürlichen Temperatur t_2 besitzen.

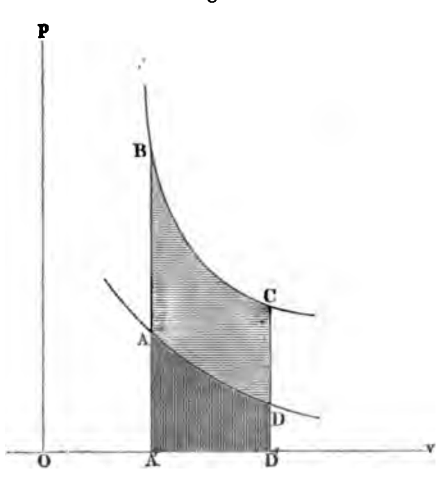
---

[1]) Man sehe: Rankine, A manual of the steam engine and other prime movers 1859, S. 362 bis 371.

Alsdann durchläuft das Gas nach einander folgende Zustandsänderungen:

1) Man erwärmt das Gas bei constantem Volumen, bis seine Temperatur gleich t_1 geworden ist. Der den Zustand des Gases darstellende Punkt erreicht alsdann den Ort B.

Fig. 52.



2) Hierauf lässt man das Gas sich bei der constanten Temperatur t_1 ausdehnen, bis dasselbe das Volumen OD' erreicht. Gleichzeitig leistet das Gas eine äussere Arbeit L'_e, welche durch die Fläche $A'BCD'$ dargestellt wird.

3) Alsdann kühlt man bei constantem Volumen ab, bis das Gas seine Anfangstemperatur t_2 wieder annimmt.

4) Endlich comprimirt man dasselbe bei constanter Temperatur derart, dass es auf sein Anfangsvolumen OA' zurückkommt. Hierzu wendet man eine Arbeitsmenge L''_e auf, welche durch die Fläche $A'ADD'$ gemessen wird (in unserer Figur vertical schraffirt). Die Arbeit L'_e, welche durch die Expansion bei constanter Temperatur gewonnen worden ist, ist grösser als die Arbeit L''_e, welche bei der letzterwähnten Compression absorbirt worden ist; der Ueberschuss

$$L_e = L'_e - L''_e$$

kann eine beliebige äussere Verwendung finden.

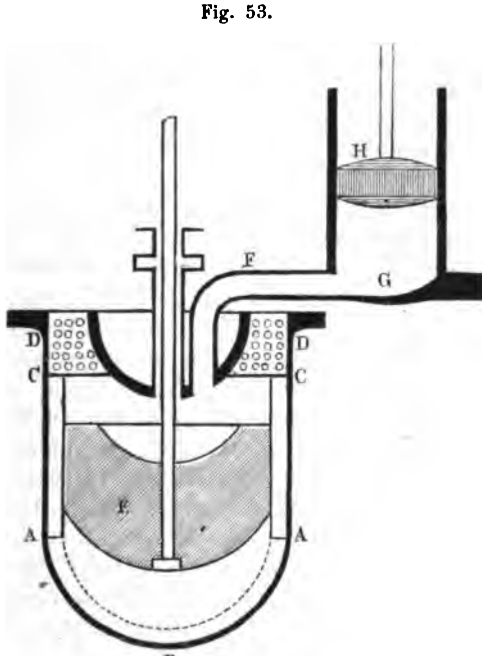
Es liegt dem Plane dieses Buches, welches nur theoretische Auseinandersetzungen über die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie enthält, fern, eine ausführliche Beschreibung der Einrichtung der Heissluftmaschine zu geben, aber es ist doch wesentlich, dass man sich deutlich macht, auf welche Weise gewissen theoretischen Bedingungen in Wirklich-

keit genügt werden kann. Besonders interessant ist es, die Einrichtungen kennen zu lernen, die in der Praxis dazu dienen, das Gas einer solchen Zustandsänderung zu unterwerfen, dass dasselbe von einer isothermischen Curve zur anderen durch eine constante Wärmemenge übergeführt wird, welche, wenn dieselbe einmal mitgetheilt worden ist, nur immer von einem Kreisprocesse zum anderen wandert, ohne dabei verloren zu gehen.

Die Figur 53 zeigt einen Verticalschnitt der Stirling'schen Maschine in ihren wesentlichen Theilen nach einer Rankine'schen Zeichnung [1]).

Die abwechselnd heisse und kalte Luft befindet sich im Recipienten *DCABACD*, welcher aus einer doppelten Umhüllung besteht, die durch zwei ähnliche Flächen gebildet wird, von denen sich die eine innerhalb der anderen befindet. In dem cylindrischen Theile der inneren Fläche bewegt sich der Kolben *E* ohne Reibung; derselbe ist mit schlecht wärmeleitenden Substanzen angefüllt. Die Stellung dieses Kolbens, welcher seine Bewegung von der Maschine selbst empfängt, bestimmt, ob das Gas bei constantem Volumen erwärmt oder abgekühlt wird. Es tritt das Eine oder das Andere ein, je nachdem sich das Gas unter oder über dem Kolben *E* befindet.

Fig. 53.



Wir wollen zunächst nur einmal die Vorrichtung betrachten, welche für den Wiederersatz eines Theiles der Wärme dient; wir lassen daher den Arbeitscylinder *G*, die Zuleitungsröhre *F* und den Kolben *H* zunächst ausser Betracht. Es möge sich der Kolben *E* in seinem Gange über der Luftmasse befinden; diese besitzt im Raume *ABAEA* eine Temperatur t_1. Während der Kolben niedergeht, ent-

---

[1]) Rankine, A Manual of the Steam engine and other prime movers 1859, S. 362.

weicht das Gas durch zahlreiche Oeffnungen, die im halbkugelförmigen Theile der inneren Umhüllung angebracht sind, gelangt in den ringförmigen Raum *CACA*, welcher sich zwischen den beiden Umhüllungen befindet, und füllt den leeren Raum aus, welchen der Kolben über sich lässt. Aber während dieser Bewegung trifft die Luft zwischen *AA* und *CC* eine Reihe von Glas- und Metallröhren, welche ihr nur wenig Zwischenraum lassen.

In Folge dessen giebt die Luft in *AACC* an diese festen Körper fast alle Wärme ab, die sie dem Herde entnommen hatte, während ihre Temperatur von t_2 auf t_1 erhöht wurde. Die Feuerung befindet sich unmittelbar unter der äusseren Fläche *ABA*. Der kleine Rest Wärme, welcher etwa noch im Gase zurückgeblieben sein sollte, wird zwischen *CC* und *DD* vollständig absorbirt, da sich das Gas dort mit zahlreichen Windungen einer engen Kupferröhre in Berührung befindet, die spiralförmig aufgewunden ist und fortwährend von einem Strome kalten Wassers durchflossen wird. Das Gas, welches so auf die Temperatur t_2 der Umgebung zurückgebracht worden ist, ohne dass sich sein Volumen geändert hat, gelangt in den Raum, welcher sich in der inneren Umhüllung oberhalb *E* befindet.

Wenn der Kolben sich hebt, schlägt die Luft den entgegengesetzten Weg ein; sie erlangt in dem ringförmigen Raume *CCAA* einen Theil der Wärme wieder, den sie vorher dort abgegeben hatte, und wenn sie hierauf wieder den unteren Hohlraum des Recipienten ausfüllt, so braucht sie, um wieder in ihren Anfangszustand zurück zu gelangen, nur eine geringere Wärmemenge, als die war, welche sie zuvor aufnehmen musste.

Jemehr die Anzahl der Kolbenstösse zunimmt, um so mehr wird der Zustand des Systemes von festen Körpern, welche sich auf dem Wege des Gasstromes zwischen *ACCA* vorfinden, stationär, die untersten Schichten *AA* nehmen die Temperatur t_1 an, die oberen *DD* dagegen bleiben auf t_2. Wenn dieser Zustand erreicht ist, so ist, wie die Erfahrung zeigt, die Wiederersetzung der Wärme, welche sich vermittelst dieses Körpersystemes vollzieht, nahezu vollkommen, und der Herd braucht dem Gase nur $^1/_{20}$ von der Wärmemenge mitzutheilen, die er an dasselbe liefern müsste, wenn er es unmittelbar von der Temperatur t_2 auf t_1 überführen müsste.

Man hat die Gesammtheit von Körpern, die auf der Bahn des Gases zu dem Zwecke angebracht sind, um dem Gase die Wärme wieder zu ersetzen, welche bloss zugeführt wird, um Temperaturerhöhungen hervorzubringen, die aber nicht in Arbeit umgesetzt wird, Regenerationsapparat[1]) genannt.

Der Gang der Stirling'schen Maschine ist leicht zu verstehen. Der Cylinder *G*, welcher den Kolben *H* einschliesst, dessen Hin- und Her-

[1]) Man sehe die Anmerkung 15 zur zweiten Vorlesung S. 103 und Zetzsche's interessante historische Zusammenstellung über Regenerationsapparate im: Polytechnischen Centralblatt 1872, Bd. 26, S. 1441.

bewegung die Thätigkeit der Maschine veranlasst, steht fortwährend mit dem Recipienten *DCABACD* durch die Zuleitungsröhre *F* in Verbindung.

1) Wenn der Kolben *H* sich auf dem Boden des Cylinders *G* befindet, beginnt der Kolben *E*, welcher gleichzeitig auf dem tiefsten Ort seines Weges angekommen ist, sich zu erheben und die Luft geht, ohne ihr Volumen zu ändern, von der Temperatur t_2 auf die Temperatur t_1 über.

2) Das Gas dehnt sich bei der constanten Temperatur t_1 aus und hebt dabei den Kolben *H*.

3) Der Kolben *E* geht nieder und die Luft geht, während sie durch den Regenerator in den Raum oberhalb *E* gelangt, von der Temperatur t_1 auf t_2 über.

4) Endlich zieht sich die Luft bei constanter Temperatur zusammen; der Kolben *H* bewegt sich abwärts, treibt bei der Temperatur t_2 das Gas aus dem Gefässe *G* hinaus und gelangt in seine ursprüngliche Stellung.

Ohne weiter in das Detail einzugehen, wollen wir nur noch bemerken, dass es eine gewisse Menge Luft giebt, deren Volumen nicht vernachlässigt werden darf, welche nie durch den Regenerator hindurch geht. Dieselbe tritt lediglich aus dem Zuleitungsrohre *F* in den Cylinder *G* ein und gelangt nach *F* zurück. Diese Luftmasse, welche selbst unfähig ist, die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie zu vollziehen, dient lediglich dazu, den Druck von der wirklich thätigen, in dem Recipienten *ACDDCAB* befindlichen Luft auf den Kolben *H* zu übertragen [1]).

12. Maschine von Ericsson.

Wenn die allgemeine Gleichung 22) (man sehe S. 337):

$$v = \varphi\,.\,(H)$$

die Form annimmt:

$$v = m\,.\,H \qquad 30)$$

worin *m* eine Constante ist, so erhält man den Kreisprocess, welcher der Maschine von Ericsson zu Grunde liegt. In diesem Falle sind die Gleichungen der zwischen den beiden isothermischen Curven liegenden Linien gegeben und zwar:

$$v = m\,.\,p\,.\,v \text{ und } v' = m'\,.\,p'\,.\,v',$$

oder:

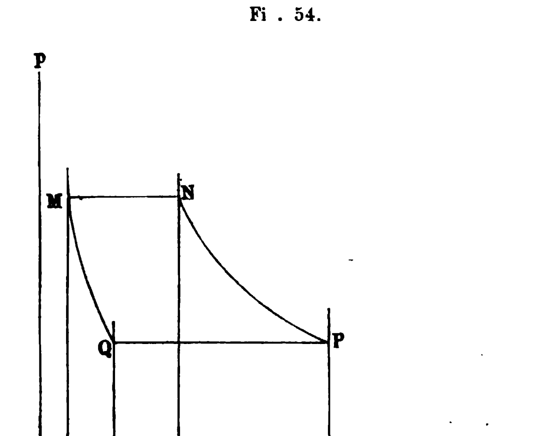
---

[1]) Genaueres über die Stirling'sche Maschine sehe man in: Proceedings of the institution of civil engineers 1854, und Rankine, A manual of the steam engine and other prime movers 1859, S. 362 bis 371.

und
$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{1}{m} \\ p' &= \frac{1}{m'} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 31)$$

Der Kreisprocess, welcher bei dem Gange der Maschine vollführt wird, hat die Gestalt $MNPQ$, welche Figur 54 darstellt. Das Gas geht von einem bestimmten Anfangszustande aus, welcher durch die Lage des Punktes M bestimmt ist; zunächst wird dasselbe bei constantem Drucke erwärmt, so dass sein Volumen von OM' bis ON' und seine Tempe-

Fi . 54.



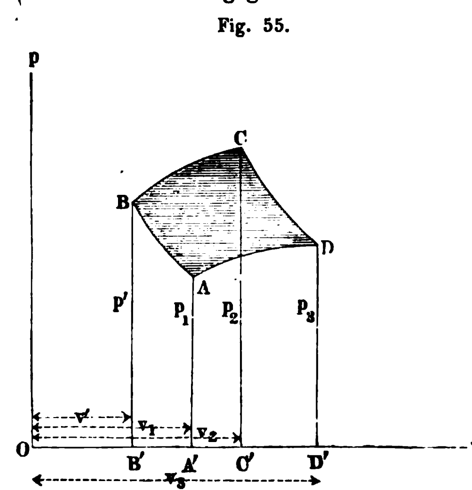
ratur von t_2 bis t_1 wächst; alsdann dehnt es sich bei constanter Temperatur aus und sein Volumen nimmt noch um $N'P'$ zu. Hierauf wird die Luft bei constantem Drucke abgekühlt, so dass ihr Volumen von OP' bis OQ' abnimmt, während ihre Temperatur gleichzeitig von t_1 bis t_2 sinkt; schliesslich wird das Gas bei constanter Temperatur comprimirt, bis es in seinen ursprünglichen Zustand zurückgekommen ist. Es ist nicht schwierig, die mechanischen Einrichtungen zu begreifen, welche es ermöglichen würden, diese Reihe von Zustandsänderungen herbeizuführen; wir sehen aber von einer Beschreibung der Ericsson'schen Maschine ab, da uns dieselbe, nachdem wir die Stirling'sche Maschine kennen gelernt haben, nichts wesentlich Neues bieten würde [1]).

[1]) Man findet dieselbe ausführlicher behandelt in Rankine's Werke: A manual of steam engine and other prime movers S. 354 bis 362.

13. Ueber einen allgemeinen von Zeuner eingeführten Kreisprocess.

Wir wollen nun noch einige wenige Kreisprocesse betrachten, nach welchen Heissluftmaschinen arbeiten können, welche nicht wie die vorigen den höchsten Wirkungsgrad besitzen.

Fig. 55.



Seiner Allgemeinheit wegen verdient hier besonders ein von Zeuner[1]) erdachter Kreisprocess erwähnt zu werden, welcher einige der von uns betrachteten und die meisten der jetzt bei Heissluftmaschinen durchgeführten Kreisprocesse in sich schliesst. Dieser Zeuner'sche Kreisprocess besteht (man sehe Fig. 55) aus zwei adiabatischen Curven AB und CD, und zwei Curven BC und DA, auf welchen Druck und Volumen durch die allgemeine Gleichung:

$$p^m \cdot v^n = K \quad \ldots\ldots\ldots \quad 32)$$

zusammenhängen.

m und n sollen zwei beliebige Zahlen sein, über deren Grösse und Vorzeichen keine beschränkenden Voraussetzungen gemacht werden. Für beide Curven AB und CD sollen m und n dieselben Werthe haben, nur der Parameter K ist für die Curven BC und DA verschieden.

Bezeichnet man die Coordinaten des Punktes A mit p_1 und v_1, die absolute Temperatur in A mit T_1 und entsprechend diese Grössen in B mit p', v', T', in C mit p_2, v_2, T_2 und in D mit p_3, v_3, T_3, so ist die Gleichung von AB:

$$p \cdot v^x = p_1 \cdot v_1^x = p' \cdot v'^x \quad \ldots\ldots\ldots \quad 33)$$

die Gleichung von CD dagegen:

$$p \cdot v^x = p_2 \cdot v_2^x = p_3 \cdot v_3^x \quad \ldots\ldots\ldots \quad 34)$$

die Gleichung von BC:

$$p^m \cdot v^n = p_2^m \cdot p_2^n = p'^m \cdot v'^n \quad \ldots\ldots\ldots \quad 35)$$

---

[1]) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 206.

und endlich die Gleichung von DA:

$$p^m \,.\, v^n = p_1^m \,.\, v_1^n = p_3^m \,.\, v_3^n \quad \ldots\ldots\ldots \quad 36)$$

Da AB und CD beides adiabatische Curven sind, so wird Wärme nur längs BC und DA mitgetheilt, respective entzogen.

Wir wollen bestimmen, wie gross zunächst die Wärmemenge Q_1 ist, welche längs BC dem Gase mitgetheilt werden muss.

Es ist bekanntlich (man sehe z. B. Gl. 16, S. 329):

$$Q_1 = c_v \,.\, (T_2 - T') + \frac{1}{J} \cdot \int_B^C p \,.\, dv \quad \ldots\ldots \quad 37)$$

Wenn man für p seinen Werth aus 35) substituirt, d. h.

$$p = p' \,.\, v'^{\frac{n}{m}} \,.\, v^{-\frac{n}{m}}$$

in 37) einsetzt, erhält man:

$$Q_1 = c_v \,.\, (T_2 - T') + \frac{1}{J} \cdot p' \,.\, v'^{\frac{n}{m}} \cdot \frac{m}{m-n} \cdot \left[v_2^{\frac{m-n}{m}} - v'^{\frac{m-n}{m}} \right],$$

oder wenn im zweiten Gliede mit:

$$v'^{1-\frac{n}{m}} = \frac{1}{v'^{\frac{n-m}{m}}}$$

multiplicirt und dividirt wird:

$$Q_1 = c_v \,.\, (T_2 - T') + \frac{1}{J} \cdot p' \,.\, v' \cdot \frac{m}{n-m} \left[1 - \left(\frac{v'}{v_2} \right)^{\frac{n-m}{m}} \right].$$

Nun ist aber nach Gleichung 35):

$$p' \,.\, v' \,.\, v'^{\frac{n-m}{m}} = p_2 \,.\, v_2 \,.\, v_2^{\frac{n-m}{m}}$$

oder:

$$\frac{p' \,.\, v'}{p_2 \,.\, v_2} = \left(\frac{v_2}{v'} \right)^{\frac{n-m}{m}}.$$

Führt man die Gleichung:

$$\frac{p \,.\, v}{T} = R$$

ein, so ist:

$$p' \,.\, v' = R \,.\, T' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 38)$$

und:

$$\frac{T'}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v'} \right)^{\frac{n-m}{m}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 39)$$

Substituirt man 38) und 39) in die Formel für Q_1, so geht dieselbe über in:

$$Q_1 = c_v \cdot (T_2 - T') + \frac{T' \cdot R}{J} \cdot \frac{m}{n - m} \cdot \left[1 - \frac{T_2}{T'}\right].$$

Verwendet man hierin den bekannten Werth (man sehe Abschnitt III, A, 2, Gl. 6), S. 236):

$$\frac{R}{J} = c_p - c_v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 40)$$

so ergiebt sich durch ganz einfache Umrechnung:

$$Q_1 = \frac{m \cdot c_p - n \cdot c_v}{n - m} \cdot (T' - T_2).$$

Durch Verwendung der Bezeichnung:

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

erhält man schliesslich:

$$Q_1 = \frac{m \cdot \varkappa - n}{m - n} \cdot c_v \cdot (T_2 - T').$$

Diese Grösse:

$$\frac{m \cdot \varkappa - n}{m - n} \cdot c_v = \lambda \quad \ldots\ldots\ldots \quad 41)$$

ist, wie wir schon früher (III, C, 11, S. 308) gesehen haben, eine Art von specifischer Wärme, es ist die specifische Wärme für das Ausdehnungsgesetz:

$$p^m \cdot v^n = Const.$$

Es ist somit:

$$Q_1 = \lambda \cdot (T_2 - T') \quad \ldots\ldots\ldots \quad 42)$$

Setzt man hierin $n = o$, so ist:

$$p = const.$$

und die specifische Wärme:

$$\lambda = c_p.$$

Ist hingegen $m = o$, so wird:

$$v = const.,$$

und die specifische Wärme:

$$\lambda = c_v.$$

Wir sehen also, dass die Ausdehnung eines Gases bei constantem Drucke und bei constantem Volumen nur specielle Fälle sind, welche sich dem allgemeinen, jetzt von uns betrachteten Falle unterordnen. In gleicher Weise bestimmt sich die Wärme Q_2, welche längs DA abgegeben wird:

$$Q_2 = \lambda \cdot (T_3 - T_1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 43)$$

Es lässt sich übrigens leicht zeigen, dass überhaupt nur dann von einer specifischen Wärme die Rede sein kann, wenn das Aenderungsgesetz sich der allgemeinen Form:

$$p^m \, . \, v^n = Const.$$

unterordnet.

Wenn eine specifische Wärme λ existirt, so wird dieselbe durch die Gleichung:

$$\lambda = \frac{dQ}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 44)$$

definirt (man sehe Abschnitt I, B, 49, S. 178). Dann ist:

$$dQ = \lambda \, . \, dT.$$

Nun ist aber allgemein für Gase auch (Gleichung 37):

$$dQ = c_v \, . \, dT + \frac{1}{J} \cdot p \, . \, dv.$$

Hieraus folgt sofort:

$$\lambda \, . \, dT = c_v \, . \, dT + \frac{1}{J} \cdot p \, . \, dv.$$

Um die Gleichung der Curve zu erhalten, für welche:

$$dQ = \lambda \, . \, dT$$

ist, muss man suchen, lediglich eine Gleichung zwischen p und v zu erhalten; man muss sich also bemühen dT zu eliminiren. Nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase ist:

$$T = \frac{p \, . \, v}{R},$$

mithin durch totale Differentiation:

$$dT = \frac{1}{R} \cdot (p \, . \, dv + v \, . \, dp).$$

Setzt man dies ein und benutzt ausserdem noch die bekannte Gleichung 40):

$$\frac{1}{J} = \frac{c_p - c_v}{R},$$

so ergiebt sich:

$$(\lambda - c_v) \, . \, v \, . \, dp = \varkappa \, (c_v - \lambda) \, . \, p \, . \, dv.$$

Setzt man nun:

$$\lambda - c_v = m \text{ und } c_p - \lambda = - n,$$

so ergiebt sich zunächst nach Trennung der Variabeln:

$$m \cdot \frac{dp}{p} = - n \cdot \frac{dv}{v}$$

und durch Integration:

$$m \, . \, lognat \, p = - n \, . \, lognat \, v + Const.,$$

und endlich:

$$p^m \, . \, v^n = Const.$$

Wir erkennen somit, dass unsere frühere Behauptung richtig war. Wenn:

$$dQ = \lambda \, . \, dT$$

ist, d. h. wenn die in jedem unendlich kleinen Theile der Zustandsänderung aufgenommene Wärmemenge der gleichzeitig stattfindenden Aenderung der absoluten Temperatur nach demselben Verhältnisse proportional ist, dann ist die Zustandsgleichung des Gases:

$$p^m \,.\, v^n = Const.$$

und die specifische Wärme des Gases λ besitzt einen Werth:

$$\lambda = \frac{m \,.\, \varkappa - n}{m - n} \cdot c_v.$$

Nach dieser Abschweifung kehren wir zu der Heissluftmaschine zurück, welche nach einem Zeuner'schen Kreisprocesse arbeitet.

Es soll von jetzt ab vorausgesetzt werden, dass T_2 die höchste unter den im Kreisprocesse vorkommenden Temperaturen, und dass λ positiv sei.

Wenn dies der Fall ist, so muss:

$$T_2 > T' \text{ und } T_3 > T_1$$

sein.

Die von aussen dem Gase längs BC (man sehe Fig. 56) zugeführte Wärmemenge Q_1 war:

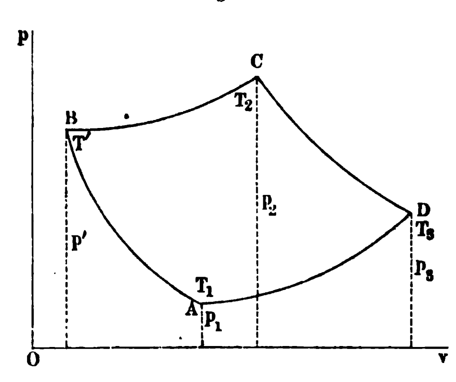
$$Q_1 = \lambda \,.\, (T_2 - T'),$$

die längs DA entzogene Wärmemenge aber ist:

$$Q_2 = \lambda \,.\, (T_3 - T_1).$$

Demnach ist $Q_1 - Q_2$ in Arbeit umgewandelt worden und wir er-

Fig. 56.



halten für die während des Kreisprocesses geleistete äussere Arbeit L_e den Ausdruck:

$$L_e = J \,.\, (Q_1 - Q_2) = J \,.\, \lambda \,.\, (T_2 - T' - T_3 + T_1) \quad . \; . \; 45)$$

Hieraus ergiebt sich der Wirkungsgrad:

$$W = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_2 - T' - T_3 + T_1}{T_2 - T'} \quad . \; . \; . \; . \; 46)$$

Diese Ausdrücke für L_t und W können noch wesentlich vereinfacht werden, wenn man einen Satz zu Hülfe nimmt, dessen Richtigkeit erst im nächsten Abschnitte nachgewiesen werden soll. Wir haben auf diesen Satz bereits auf Seite 137, Gleichung I) aufmerksam gemacht. Dieser Satz lautet:

Für jeden geschlossenen, umkehrbaren Kreisprocess ist:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{. . . . . 47)}$$

wobei das Integral über die ganze Zustandscurve auszudehnen ist.

In unserem besonderen Falle zerfällt die Zustandscurve (man sehe Fig. 56) in vier Abschnitte, in die Theile: AB, BC, CD, DA. In Folge dessen muss:

$$\int_{T_1}^{T'} \frac{dQ}{T} + \int_{T'}^{T_2} \frac{dQ}{T} + \int_{T_2}^{T_3} \frac{dQ}{T} + \int_{T_3}^{T_1} \frac{dQ}{T} = 0$$

sein.

Da nun aber AB und CD Stücke adiabatischer Curven sind, längs derselben also weder Wärme zugeführt noch abgeführt wird, so muss das erste und dritte Glied der auf der linken Seite der Gleichung stehenden Summe gleich Null werden. In Folge dessen ergiebt sich für den vorliegenden Fall:

$$\int_{T'}^{T_2} \frac{dQ}{T} + \int_{T_3}^{T_1} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Hieraus folgt mit Rücksicht auf die Gleichung:

$$dQ = \lambda \,.\, dT,$$

welche längs BC und DA gültig ist:

$$\lambda \,.\int_{T'}^{T_2} \frac{dT}{T} + \lambda \,.\int_{T_3}^{T_1} \frac{dT}{T} = 0,$$

und wenn man die Integration ausführt:

$$lognat\, \frac{T_2}{T'} + lognat\, \frac{T_1}{T_3} = 0.$$

Diesen Ausdruck kann man auch in die Form:

$$lognat\, \frac{T_2}{T'} = lognat\, \frac{T_3}{T_1}$$

bringen, aus welcher sofort:

$$\frac{T_2}{T'} = \frac{T_3}{T_1}$$

folgt. Hierdurch wird man auf die interessante Beziehung:

$$T_3 = \frac{T_1 \cdot T_2}{T'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 48)$$

geführt.

Durch Einsetzung dieses Werthes ergiebt sich:

$$L_e = J \cdot \lambda \cdot \left(T_2 + T_1 - T' - \frac{T_1 \cdot T_2}{T'}\right) \quad \ldots \quad 49)$$

und:

$$W = \frac{T_2 + T_1 - T' - \frac{T_1 \cdot T_2}{T'}}{T_2 - T'}$$

oder:

$$W = 1 - \frac{T_1}{T'} = \frac{T' - T_1}{T'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 50)$$

Dieser Ausdruck für den Wirkungsgrad ist von überraschender Einfachheit, seine Form ähnelt sehr dem für den Carnot'schen Kreisprocess erhaltenen Werthe. Bei dem Carnot'schen Kreisprocesse steht jedoch anstatt T' die höchste im Kreisprocesse vorkommende Temperatur, während hier nach unserer Annahme T_2 und nicht T' die höchste Temperatur ist. T_1 bedeutet jedoch in beiden Fällen die tiefste Temperatur, welche das Gas überhaupt annimmt.

Andererseits zeigt die Formel 50), dass das Verhältniss W:

$$W = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{1}{J} \cdot L_e}{Q_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 51)$$

der in Arbeit umgesetzten zur überhaupt zugeführten Wärme, unabhängig davon ist, wie weit man die adiabatische Curve CD von der adiabatischen Curve AB abstehen lässt und welche Art von Curven:

$$p^m \cdot v^n = Const.$$

man durch die Punkte A und B hindurch legt.

Sichtlich wird, wenn man die Grenztemperaturen T_1 und T_2 als gegeben ansieht, W ein Maximum, wenn T' gleich der höchsten unter den im Kreisprocesse vorkommenden Temperaturen ist, d. h. wenn die Curven von der Form:

$$p^m \cdot v^n = Const.$$

so beschaffen sind, dass

$$T' = T_2$$

wird.

Wenn dies der Fall ist, muss:

$$p'^m \cdot v'^n = p_2^m \cdot v_2^n,$$

und weil:

$$T' = T_2$$

ist, ausserdem:

$$p' \cdot v' = p_2 \cdot v_2$$

sein.

Logarithmirt man beide Gleichungen, so findet man:

$$m \cdot (\log p' - \log p_2) = n \cdot (\log v_2 - \log v')$$

und:

$$\log p' - \log p_2 = \log v_2 - \log v'.$$

Hieraus folgt sofort durch Division:

$$m = n.$$

Die Bedingung, dass T' gleich der höchsten im Kreisprocesse vorkommenden Temperatur ist, erfordert also, dass die Curve BC eine Gleichung von der Form:

$$p^m \cdot v^m = K$$

besitzt.

Radicirt man hier beiderseitig durch m, so ergiebt sich:

$$p \cdot v = \sqrt[m]{K}.$$

Dies aber ist (man sehe Abschn. III, D, 5, S. 321) die Gleichung einer isothermischen Curve.

Wenn aber BC eine Isotherme ist, so muss auch DA eine Isotherme sein, weil für BC und DA die Exponenten m und n dieselben Werthe haben sollten.

Ein Kreisprocess aber, der aus zwei adiabatischen und zwei isothermischen Linien besteht, ist ein Carnot'scher.

Wir werden demnach durch diese Betrachtungen zu dem bekannten Resultate zurückgeführt:

Den höchst möglichen Wirkungsgrad besitzt eine Maschine, welche nach einem Carnot'schen Kreisprocesse arbeitet.

Wenn wir nun λ, ferner den Anfangszustand des Gases, somit T_1 und die höchste Temperatur T_2 als gegeben ansehen, kann man noch danach fragen, welches Verhältniss zwischen T' und T_3 stattfinden muss, damit die grösste Arbeit geleistet wird, damit unter den gegebenen Bedingungen der Wirkungsgrad ein relatives Maximum erreicht.

Es ist bekanntlich:

$$L_e = J \cdot \lambda \cdot (T_2 + T_1 - T' - T_3).$$

Wir haben also, um das relative Maximum von L_e zu bestimmen, den Differentialquotienten von L_e zu bilden und aufzusuchen, wenn dieser gleich Null wird.

Als unabhängige Veränderliche kann man entweder T_3 oder T' ansehen; beide hängen durch die Gleichung:

$$T_3 = \frac{T_1 \cdot T_2}{T'}$$

zusammen.

Wir wollen T' wählen, dann ist:

$$\frac{\partial L_e}{\partial T'} = J \, . \, \lambda \, . \left\{ -1 + \frac{T_1 \, . \, T_2}{T'^2} \right\}.$$

Dieser Ausdruck wird Null, wenn:

$$-1 + \frac{T_1 \, . \, T_2}{T'^2} = 0$$

oder:

$$T' = \sqrt{T_1 \, . \, T_2} \qquad \qquad 52)$$

ist.

Es war aber:

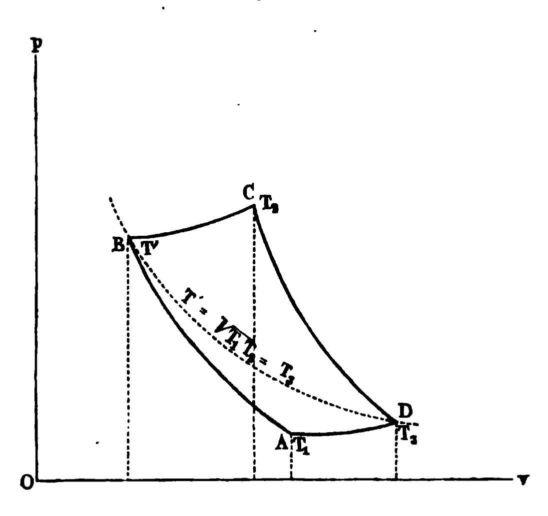
$$T_3 = \frac{T_1 \, . \, T_2}{T'},$$

mithin ist dann:

$$T_3 = T'.$$

Es ergiebt sich somit die interessante Beziehung: Das grösste Arbeitsquantum $L_{e\,max}$ wird erhalten, wenn die Erwärmung in dem Punkte B und die Abkühlung in dem Punkte D bei derselben Temperatur beginnen; der Zeuner'sche Kreisprocess liefert bei gegebenen

Fig. 57.



Exponenten m und n dann die höchste Arbeitsmenge und besitzt somit, da T_1 gegeben ist, den grössten Wirkungsgrad, wenn die Punkte B und D auf einer Isotherme liegen (man sehe Fig. 57). Es ist in diesem Falle

$$L_{e\,max} = J \, . \, \lambda \left\{ T_2 + T_1 - 2 \sqrt{T_1 \, . \, T_2} \right\}$$

oder:

$$L_{e\,max} = J \, . \, \lambda \, . \left\{ \sqrt{T_2} - \sqrt{T_1} \right\}^2 \qquad \qquad 53)$$

und:

$$W_{max} = 1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}\ ^{1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 54)$$

Gleichzeitig kann bemerkt werden, dass dieses relative Maximum des Wirkungsgrades unabhängig von λ, also für alle besonderen Gestalten der Curven BC und DA das nämliche ist [2]).

Ausserdem erkennt man leicht, worauf zuerst Hirn [3]) hingewiesen hat, dass bei solchen Maschinen, bei denen dieses relative Maximum des Wirkungsgrades stattfindet, die Anwendung eines Regenerators keine wirthschaftlichen Vortheile darbieten würde.

15. Die Maschine von Joule [4]).

Als speciellen Fall des Zeuner'schen Kreisprocesses wollen wir die Maschine von Joule und mehrere andere Constructionen behandeln, welche diesem Systeme nahe kommen.

Bei der Joule'schen Maschine wird die gesammte Wärmemenge Q_1 bei einem constanten Drucke p' aufgenommen und die gesammte Wärmemenge Q_2 bei einem constanten Drucke p'' abgegeben. Die Volumenverminderung, durch welche der Druck (man sehe Fig. 58) längs AB von p'' auf p' erhöht und längs CD von p' auf p'' erniedrigt wird, geschieht, ohne dass gleichzeitig Wärme aufgenommen oder abgegeben wird; AB und CD sind demnach Stücke adiabatischer Curven.

Alsdann ist:

$$m = 1 \text{ und } n = 0,$$

mithin werden BC und DA durch die Gleichungen:

$$p = p' \text{ und } p = p''$$

definirt; beide Linien sind parallele Gerade zu der Abscissenaxe.

Demnach ist der Wirkungsgrad W einer solchen Maschine nach Gleichung 50):

$$W = 1 - \frac{T_1}{T'}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad 55)$$

wenn man mit T_1 die in A stattfindende tiefste, und mit T' die Temperatur des Gases in B bezeichnet.

---

[1]) Bezüglich weiterer Untersuchungen über die hier in Frage kommenden Maximumbestimmungen möge auf die trefflichen Untersuchungen v. Oettingen's: Ueber das bei dem umkehrbaren Kreisprocesse permanenter Gase zu erreichende Arbeitsmaximum, Pogg. Ann., Ergänzungsband V, S. 540 bis 563 verwiesen werden.

[2]) Auf diese Eigenthümlichkeit hat zuerst Zeuner aufmerksam gemacht: Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., 1867, S. 230.

[3]) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur, 2. Aufl., 1865, S. 289.

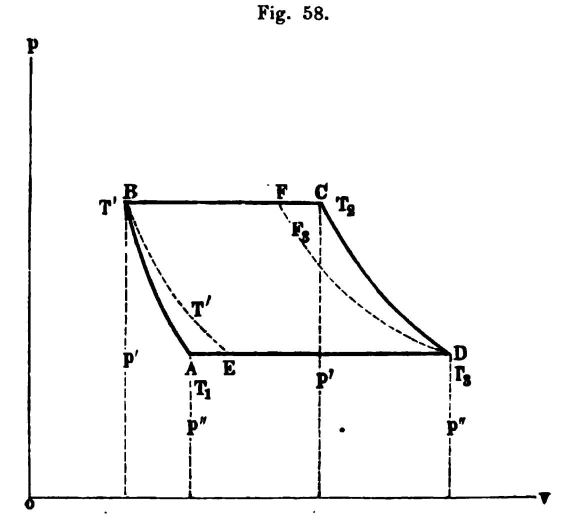
[4]) Man sehe Joule, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1851, S. 351 und Philos. Magazin, 4. Serie, Bd. II, S. 150, und: Rankine, A manual of the steam engine and other prime movers, 1859, S. 371 bis 375.

Diesem Joule'schen Systeme gehören übrigens auch die Maschinen von George Cayley, Alexander Gordon, Avenier de la Grée, Belou etc. an, welche direct die Verbrennungsproducte des Heerdes benutzten und auf den Kolben der Maschine wirken liessen.

Man kann übrigens den Wirkungsgrad einer solchen Maschine noch einigermaassen steigern, wenn man dieselbe, wie dies auch Shaw[1]) bei einer Maschine gethan hatte, die 1867 in Paris ausgestellt war, mit einem Regenerator versieht.

Um für diesen Fall den Wirkungsgrad W' zu ermitteln, zieht man durch B und durch D (man sehe Fig. 58) zwei Isothermen, von denen

Fig. 58.



AD in E und BC in F geschnitten wird. Alsdann kann der Theil q der Wärmemenge Q, welche längs BF dem Gase zugeführt werden muss, vollständig durch die Wärmemenge gedeckt werden, welche das Gas abgiebt, während es sich von D bis E abkühlt. Diese Wärmemenge q wird längs DE vom Gase an den Regenerator abgegeben und längs BF von dem Regenerator dem Gase wieder zugeführt. Alsdann braucht der Heerd nur eine Wärmemenge Q_1':

$$Q_1' = c_p \, . \, (T_2 - T_3)$$

bei dem Durchlaufen des Kreisprocesses zu liefern; vollkommen verloren für den Gang der Maschine ist nur die Wärmemenge Q_2':

$$Q_2' = c_p \, . \, (T' - T_1).$$

Demnach ist der Wirkungsgrad W':

$$W' = 1 - \frac{T' - T_1}{T_2 - T_3},$$

[1]) Man sehe St. Robert, Principes de Thermodynamique, 2. Aufl., 1870, S. 298.

oder, da bekanntlich (man sehe Gleichung 48):

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_1}{T'},$$

so muss:

$$W' = 1 - \frac{T'}{T_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 56)$$

sein.

Liegen endlich B und D auf derselben Isotherme, so wird das relative Maximum von W:

$$W_{max} = 1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 57)$$

Ein Regenerator würde selbstredend dann wirkungslos sein.

Ein numerisches Beispiel wird die Beziehung zwischen den verschiedenen Werthen von W noch vollends klar stellen.

Es mag:

$$t_1 = 10^0, \text{ also } T_1 = 274 + 10^0 = 284^0 \text{ und } t_2 = 294^0,$$
$$\text{also } T_2 = 274 + 294^0 = 568^0$$

sein.

Dann ist, wenn das Expansionsverhältniss von A bis B gleich $\frac{1}{2}$ d. h.:

$$\frac{v'}{v_1} = \frac{1}{2}$$

ist:

$$T' = 377{,}3$$

und demnach:

$$T_3 = \frac{T_1 \,.\, T_2}{T'} = 427{,}5^0.$$

Alsdann findet sich bei diesem Expansionsverhältnisse der Wirkungsgrad W ohne Regenerator:

$$W = 1 - \frac{T_1}{T'} = 1 - \frac{284}{377{,}3} = 0{,}25,$$

der Wirkungsgrad W' unter Beibehaltung des vorigen Expansionsverhältnisses bei Anwendung eines Regenerators:

$$W' = 1 - \frac{T'}{T_2} = 1 - \frac{377{,}3}{568} = 0{,}34.$$

Endlich berechnet man das relative Maximum W_{max} des Wirkungsgrades unter Benutzung des günstigsten Expansionsverhältnisses, welches stattfindet, wenn B und D auf einer Isotherme liegen:

$$W_{max} = 1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = 1 - \sqrt{\frac{1}{2}} = 0{,}29.$$

Eine Maschine, welche zwischen denselben Temperaturgrenzen

nach einem Carnot'schen Kreisprocesse gearbeitet hätte, würde einen Wirkungsgrad $\mathfrak{W}$:

$$\mathfrak{W} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{284}{568} = 0{,}50$$

besessen haben [1]).

---

[1]) Zeuner und ebenso Grashof untersuchen auch noch den allgemeineren Fall, dass von den vier den Kreisprocess $ABCD$ einschliessenden Curven die beiden Linien AB und CD einem Gesetze:

$$p^m \,.\, v^n = C_1 \text{ und } p^m \,.\, v^n = C_2$$

und die Linien BC und DA einem hiervon verschiedenen Gesetze:

$$p^\mu \,.\, v^\nu = C_3 \text{ und } p^\mu \,.\, v^\nu = C_4$$

entsprechen. Hierin sind m, n, μ, ν ganz beliebige Zahlwerthe. Für jedes der zusammengehörigen Curvenpaare sind dagegen nur die Parameter C verschieden.

Da es in diesem Buche wesentlich nur auf die Behandlung der naturwissenschaftlich interessanten Fragen abgesehen ist, wollen wir eine Reproduction dieser Untersuchungen unterlassen und verweisen auf die Originalarbeiten:

Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, S. 221 u. s. f.

Grashof, Resultate der mechanischen Wärmetheorie, Separatabdruck des Anhanges der 5. Aufl. von Redtenbacher's Resultate für den Maschinenbau 1870, S. 75 u. s. f.

Gleichzeitig erwähnen wir nochmals v. Oettingen's Abhandlung: Pogg. Ann. Ergänzungsband V, S. 540 bis 563.

Für die, welche sich über die Einrichtung praktisch ausgeführter Heissluftmaschinen etwas näher zu unterrichten wünschen, verweisen wir noch auf:

Rankine, A manual of the steam engine and other prime mover, London und Glasgow 1859, S. 354 bis 375 und auf:

Röntgen, Die Grundlehren der mechanischen Wärmetheorie, Jena 1871, Bd. I, Abschnitt 8 bis mit 10 und:

Cazin, Théorie élémentaire des machines à air chaud. Versailles 1865.

IV.

DER ZWEITE HAUPTSATZ

DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE[1].

A. Eine einfache Form des zweiten Hauptsatzes.

1. Ueber die Wärmemenge, welche beim Uebergange von einer isothermischen Linie auf eine andere zugeführt werden muss, und ihr Verhältniss zur gleichzeitig entwickelten äusseren Arbeit.

Wir haben im vorigen Abschnitte (III, D, 10, S. 339) bemerkt, dass bei einer Heissluftmaschine, welche das absolute Maximum $\mathfrak{W}$ des Wirkungsgrades besitzt, d. h. dass bei einer Maschine, in welcher das Gas einem Kreisprocesse unterworfen wird, in dem alle zugeführte Wärme bei der

---

[1]) Die Franzosen und zum Theil auch die Engländer nennen diesen zweiten Hauptsatz den Carnot'schen Satz. Diese Bezeichnung enthält jedoch insofern eine Ungerechtigkeit gegen unseren Landsmann Clausius, als auch dieser vollgültige Ansprüche hat, bei der Bezeichnung dieses Satzes mit genannt zu werden. Das Verdienst der ersten Entdeckung gebührt Carnot; jedoch war die Form, in welcher er diesen Satz aussprach, unrichtig, da er bei Formulirung und Beweis desselben von der falschen Annahme ausging, dass die Wärme unzerstörbar sei. Späterhin (1851, Bewegende Kraft der Wärme, Abhdl. I, S. 50) hat Clausius den Carnot'schen Satz dahin abgeändert, dass derselbe nicht mehr dem ersten Hauptsatze und somit nicht mehr dem Principe von der Constanz der Energie widerspricht und ihn in der richtigen, noch heute gültigen Form aufgestellt. Will man nicht ungerecht sein, so muss man daher, wenn eine Bezeichnung der Sätze nach ihren Entdeckern beliebt wird, den zweiten Hauptsatz den Carnot-Clausius'schen, und dem entsprechend den ersten den Mayer-Joule'schen nennen.

Von den bedeutenden Forschern des Auslandes, die auch die gesammte Literatur ihres Faches kennen, sind die Verdienste und ist die Rechtmässigkeit der Ansprüche der deutschen Forscher stets anerkannt worden.

höchsten Temperatur t_1 mitgetheilt wird und in dem alle an äussere Körper abgegebene Wärme bei der tiefsten Temperatur t_2 entzogen wird, das Verhältniss der in Arbeit verwandelten zur überhaupt vom Gase aufgenommenen Wärme, oder der Wirkungsgrad gleich:

$$\mathfrak{W} = \frac{\alpha \,.\, (t_1 - t_2)}{1 + \alpha \,.\, t_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

ist.

Dieses Resultat kann auch in etwas anderer Form dargestellt werden. Bezeichnet man mit Q die gesammte Wärmemenge, welche dem Gase im Kreisprocesse mitgetheilt worden ist, mit h den Theil derselben, welcher in Arbeit umgewandelt worden, mit q den Theil, der für den Gang der Maschine verloren ist, weil er von einem Körper, dessen Temperatur t_1 beträgt, auf einen anderen Körper übertragen worden, dessen Temperatur t_2 ist, so kann man schreiben:

$$\frac{h}{Q} = \frac{\alpha \,.\, (t_1 - t_2)}{1 + \alpha \,.\, t_1},$$

oder, wenn beiderseitig von den reciproken Werthen die Einheit subtrahirt wird:

$$\frac{Q - h}{h} = \frac{q}{h} = \frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{\alpha \,.\, (t_1 - t_2)}.$$

Multiplicirt man nun noch mit dem reciproken Werthe des mechanischen Wärmeäquivalentes, so ergiebt sich das Verhältniss zwischen der Wärmemenge q, welche unbenutzt von der Wärmequelle, deren Temperatur t_1 ist, auf einen Abkühlungsapparat übergeführt worden, dessen Temperatur t_2 beträgt, und der gleichzeitig im Kreisprocesse entwickelten äusseren Arbeit L_e:

$$\frac{q}{L_e} = \frac{1}{J} \cdot \frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{\alpha \,.\, (t_1 - t_2)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

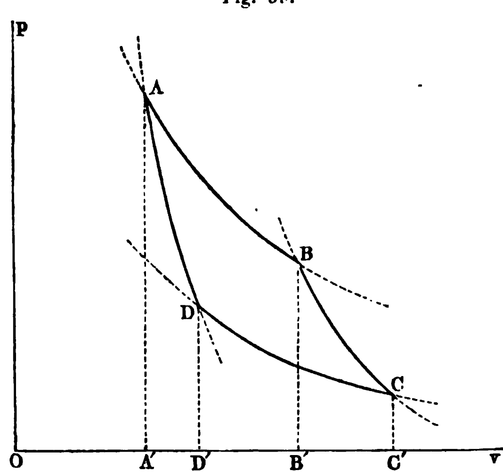
Dieses Verhältniss ist eine sehr einfache Function der Grenztemperaturen, zwischen welchen die Maschine arbeitet. Wir werden jetzt beweisen, dass der Werth dieses Verhältnisses unabhängig von der Substanz ist, durch deren Vermittelung sich die Umwandlung von Wärme in Arbeit vollzieht, und wir werden ferner zeigen, dass dieses Verhältniss $\frac{q}{L_e}$ stets das nämliche ist, wenn die Maschinen nur zwischen denselben Temperaturgrenzen arbeiten, und der Kreisprocess, welcher durchlaufen wird, der Bedingung genügt, dass Wärme nur bei der höchsten Temperatur aufgenommen und an äussere Körper Wärme nur bei der tiefsten Temperatur abgegeben wird.

2. Untersuchung des Falles, dass ein beliebiger Körper einen Carnot'schen Kreisprocess durchläuft.

Es soll zunächst eine Wärmemaschine betrachtet werden, in welcher ein beliebiger Körper: ein unvollkommenes Gas, eine Flüssigkeit oder ein fester Körper arbeitet. Wir setzen, um den am Schlusse des vorhergehenden Paragraphen angegebenen Bedingungen zu genügen, voraus, dass der Kreisprocess, den dieser Körper während des Spieles dieser Maschine durchläuft, ein Carnot'scher sei.

Dass es möglich ist, jeden beliebigen Körper einer solchen Reihe von Zustandsänderungen zu unterwerfen, wie sie der Kreisprocess darbot, den wir bei der von uns zuerst (Abschnitt III, D, 6, S. 322) betrachteten Heissluftmaschine kennen gelernt haben, ist leicht einzusehen. Die Curve, welche den Gang der Maschine darstellt (Figur 59), besteht alsdann

Fig. 59.



aus zwei adiabatischen Linien AD und BC und zwei Isothermen AB und CD; von letzteren entspricht die eine der Temperatur t_2, die andere der Temperatur t_1.

Für ein vollkommenes Gas sind die isothermischen Linien gleichseitige Hyperbeln; bei den in der Natur vorkommenden Gasen ist dies wahrscheinlich weder für sehr niedrige noch für sehr hohe Drucke mehr der Fall [1]). Bei Flüssigkeiten, welche sehr wenig compressibel

[1]) Mendelejew und Kirpitschew fanden z. B., dass Gase bei sehr starker Verdünnung in ähnlicher Weise wie Wasserstoff vom Mariotte'schen Gesetze erheblich abweichen. Man sehe: Notice préliminaire sur l'élasticité de l'air rarefié. Ann. de chim. et de phys. 5. Serie, Bd. II, S. 427.

sind, wächst die Ordinate der Isothermen sehr rasch, während die Abscisse nur um kleine Grössen abnimmt. Für feste Körper kann man negative Drucke mit in Betracht ziehen und die isothermischen Linien können unter der Abscissenaxe bis zu der Grenze fortgesetzt werden, bei welcher die Trennung der Moleküle stattfindet.

Die Gestalt der adiabatischen Curven ist uns noch weniger bekannt, als die der Isothermen. Man weiss lediglich, dass bei Flüssigkeiten und festen Körpern eine beträchtliche Zunahme des Druckes nur ein sehr geringes Anwachsen der Temperatur zur Folge hat [1]).

Der Anfangszustand des Körpers, welcher in der Maschine arbeitet, möge durch Punkt A (Fig. 59) dargestellt werden. Von A bis B wird dem Körper bei der Temperatur t_1 eine Wärmemenge Q mitgetheilt, gleichzeitig wird von dem Körper eine äussere Arbeit geleistet, welche der Fläche $ABB'A'$ entspricht.

Von B bis C setzt sich ein Theil der inneren Energie des Körpers in äussere Energie um und veranlasst eine Arbeitsleistung, die durch die Fläche $BCC'B'$ repräsentirt wird.

Während dieses letzten Vorganges längs BC wird weder Wärme von aussen aufgenommen, noch an äussere Körper abgegeben, da BC ein Stück einer adiabatischen Curve ist. Die Temperatur des Körpers erniedrigt sich deshalb von t_1 auf t_2.

Auf der Linie CD wird eine gewisse Menge äusserer Energie, nämlich $CDD'C'$, in innere Energie umgesetzt und in dieser Form an einen äusseren Körper, den Abkühlungsapparat (Refrigerator), abgegeben. Man kann ohne Beschränkung voraussetzen, dass dies ein Bruchtheil von derjenigen äusseren Arbeit ist, welche in den beiden vorhergehenden Operationen entwickelt worden war. Die calorische Energie eines Systemes von Körpern (des Refrigerators), deren Temperatur t_2 ist, wird hierdurch um die Grösse q vermehrt.

Von D bis A endlich wird eine Menge äusserer Energie, welche gleich $DAA'D'$ ist, verwendet, um die innere Energie des Körpers zu vermehren. Hierdurch wird die Arbeitssubstanz wieder in ihren Anfangszustand zurückgeführt, ohne dass äusseren Körpern irgend welche Wärmemenge gleichzeitig entzogen oder mitgetheilt würde.

Die Summe der Aenderungen der inneren Energie des Körpers ist demnach Null, da der End- und Anfangszustand des Körpers übereinstimmen. Durch die Maschine aber ist während eines einmaligen Durchlaufens des Kreisprocesses die totale Energie eines äusseren Systemes um die Grösse $ABCD$ vermehrt worden. Gleichzeitig hat man einem Körper (der Wärmequelle), dessen Temperatur t_1 ist, eine Wärmemenge Q entzogen, und eine Wärmemenge q ist auf einem Körper (dem Refrigerator) abgesetzt worden, dessen Temperatur t_2 beträgt.

---

[1]) Man sehe Abschnitt V, A, in welchem die hierauf bezüglichen Experimentaluntersuchungen ausführlich besprochen sind.

Das Verhältniss der Wärmemenge, welche von einer unendlichen Masse, deren Temperatur t_1 ist, auf eine unendliche Masse übergeführt worden ist, deren Temperatur t_2 ist, zu der entwickelten Arbeit wird in den von uns gewählten Bezeichnungen durch:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{q}{Q - q}$$

dargestellt.

Es ist zwar nicht möglich, den Werth dieses Verhältnisses direct zu berechnen, aber wir werden nachweisen, dass derselbe nicht von der Grösse verschieden sein kann, die wir (Abschnitt III, D, 7, S. 326) fanden, als die Substanz, welche die Umsetzung von Wärme in Arbeit vermittelte, ein vollkommenes Gas war.

3. Das Verhältniss zwischen der übertragenen Wärme und der gleichzeitig entwickelten Arbeit ist constant.

Wir wollen als Beispiele eine Heissluft- und eine Flüssigkeitsmaschine betrachten, die beide zwischen denselben Temperaturgrenzen t_1 und t_2 arbeiten und im Kreisprocesse dieselbe Wärmemenge h in Arbeit umsetzen.

Wenn man dieselben Bezeichnungen beibehält, welche wir im ersten Paragraphen dieses Abschnittes gewählt haben, so gilt zunächst für die Heissluftmaschine (man sehe Gl. 2):

$$\frac{q}{J \,.\, (Q - q)} = \frac{q}{J \,.\, h} = \frac{1}{J} \cdot \frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{\alpha \,.\, (t_1 - t_2)}.$$

Wir behaupten nun, dass genau dieselbe Beziehung:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{q'}{Q' - q'} = \frac{1}{J} \cdot \frac{q'}{h} = \frac{1}{J} \cdot \frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{\alpha \,.\, (t_1 - t_2)}$$

auch für die Flüssigkeitsmaschine gilt.

Zunächst wollen wir zeigen, dass unmöglich:

$$\frac{q'}{h} > \frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{\alpha \,.\, (t_1 - t_2)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

sein kann.

Es mag zunächst daran erinnert werden, dass der Kreisprocess, welcher sich in der Flüssigkeitsmaschine vollzieht, ein umkehrbarer ist, d. h. dass die Curve, welche den Kreisprocess darstellt, von dem darstellenden Punkte in beiden Richtungen, sowohl in dem Sinne $ABCDA$, als in dem entgegengesetzten $ADCBA$ durchlaufen werden kann. Die Flüssigkeitsmaschine kann daher ebenso gut dazu dienen, die Wärmemenge $Q' - q'$ in Arbeit umzusetzen, als auch dazu, die Arbeit $J \,.\, (Q' - q')$ in Wärme überzuführen.

Wir wollen annehmen, dass die Flüssigkeitsmaschine in dem letzteren Sinne arbeite. Wenn dies der Fall ist, entzieht die Maschine einem Körper R, dessen Temperatur t_2 ist, die Wärmemenge q' und überträgt sie auf einen Körper S, dessen Temperatur t_1 beträgt, ausserdem aber liefert sie an diesen zweiten Körper S auch noch die gesammte Wärme ab, die in der Maschine dadurch erzeugt wird, dass sie die Arbeitsmenge $J \cdot h$ verbraucht.

Wenn man die vorstehende Ungleichung 3) annimmt, so ist:

$$q' > q.$$

Diese letzte Ungleichung aber ist unmöglich. Um dies zu zeigen, verbinden wir die beiden Maschinen derart mit einander, dass die gesammte durch die Wirkung der Wärme in der Heissluftmaschine producirte Arbeit angewendet wird, um die Flüssigkeitsmaschine in dem von uns angenommenen Sinne in Bewegung zu setzen. Die Heissluftmaschine entzieht einem Körper, dessen Temperatur t_1 beträgt, es kann dies der Körper S sein, eine Wärmemenge:

$$Q = q + h.$$

Hiervon wird ein Theil h in Arbeit umgesetzt, der andere Theil q wird auf dem Körper R abgesetzt, dessen Temperatur t_2 ist. Durch die Flüssigkeitsmaschine entlehnt man dem Körper R, dessen Temperatur t_2 beträgt, eine Wärmemenge q'; diese Wärmemenge, vermehrt um die, welche aus der Umwandlung der von der ersten Maschine gelieferten Arbeit $J . h$ hervorgeht, wird auf den Körper S übertragen, dessen Temperatur t_1 ist.

In Summa ist nach einer vollständigen Thätigkeitsperiode dieser Doppelmaschine weder Wärme noch Arbeit geschaffen worden; es ist jedoch eine Wärmemenge $q' - q$ vom Körper R, dessen Temperatur t_2 ist, auf den Körper S, welcher t_1 Grade warm ist, übertragen worden. Man hat also die calorische Energie eines Körpers, dessen Temperatur t_1 beträgt, auf Kosten der calorischen Energie eines anderen Körpers R vermehrt, dessen Temperatur tiefer, nämlich t_2 ist.

Diese letzte Schlussfolgerung ist jedoch unzulässig. Eine Zustandsänderung eines Systems von Körpern, bei welcher der Endzustand mit dem Anfangszustande vollkommen übereinstimmt, und durch welche als einziges Resultat eine Uebertragung von Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper hervorgerufen wird, ist unmöglich. Es steht dies in Widerspruch mit folgendem Satze, den wir als einen an sich richtigen Grundsatz ansehen können:

Es kann niemals Wärme von einem kälteren Körper auf einen heisseren übergehen, ohne dass diesem Vorgange gleichzeitig irgend ein anderer entspricht [1]).

[1]) Dieser Satz, welcher zuerst von Clausius als Grundsatz eingeführt worden ist (man sehe dessen Abhandlungen Bd. I, S. 50 und S. 301), wurde mehrfach angefochten. Seine Richtigkeit, obgleich den Meisten unmittelbar einleuchtend, ist streng eigentlich

Damit eine Temperaturerhöhung eines Körpers und eine Temperaturerniedrigung in einem anderen zwei entsprechende Erscheinungen sind, genügt es nicht, dass die ausgetauschten Wärmemengen einander gleich sind; es ist ausserdem noch nöthig, dass der Körper, dessen Temperatur sich erniedrigt, ursprünglich der heissere, und der, dessen Temperatur sich erhöht, der weniger warme ist. Ist dies nicht der Fall, so muss sonst noch irgend ein anderer Vorgang stattfinden. Will man die Erscheinung aber nur auf den Uebergang von Wärme von einem Körper zu dem anderen beschränken, so zeigt uns die Erfahrung, dass dieser Uebergang nur möglich ist, wenn der heisse Körper Wärme verliert und der kalte dieselbe gewinnt.

Man kann z. B. recht gut dadurch Eis schmelzen, dass man Wasserdampf bei 100° condensirt, aber man kann nicht direct Wasser, welches 100° warm ist, dadurch verdampfen, dass man ihm die Wärme zuführt, welche durch das Gefrieren von Wasser frei wird. Die Hypothese $q' > q$ führt uns also auf eine Unmöglichkeit. Allerdings sieht man diese Unmöglichkeit nicht so unmittelbar ein, als wie, dass es unmöglich ist, ein Perpetuum mobile zu construiren; man wird aber zugeben, dass die Annahme $q' > q$ auf der Zulässigkeit eines Vorganges beruht, mit dem alle bisher beobachteten Thatsachen in Widerspruch stehen.

Setzten wir aber voraus:

$$q' < q,$$

so würde uns eine in allen Punkten der vorigen ähnliche Betrachtung auf denselben Widerspruch mit der Erfahrung führen, wenn man die Flüssigkeitsmaschine als diejenige wählte, welche Arbeit producirt, und die Heissluftmaschine als die, welche die Wärme zum Betriebe der ersteren lieferte. Mithin muss, wenn die beiden anderen Fälle unmöglich sind:

$$q' = q$$

sein.

Demnach ist das Verhältniss, welches zwischen der von einem Körper, dessen Temperatur t_1 ist, auf einen anderen Körper, dessen Temperatur t_2 ist, übertragenen Wärmemenge und der producirten Arbeit besteht, sowohl in der Gas- als in der Flüssigkeitsmaschine das nämliche, und zwar ist es gleich:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{1 + \alpha \cdot t_2}{\alpha \cdot (t_1 - t_2)},$$

oder wenn man die gewöhnlichen Temperaturen durch die absoluten ersetzt:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

---

auch erst dadurch bewiesen worden, dass es Boltzmann und Clausius gelungen ist, die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes aus allgemeinen mechanischen Principien herzuleiten. Man findet Ausführlicheres hierüber in dem letzten Capitel dieses Abschnittes.

4. Vorläufige Formulirung des zweiten Hauptsatzes.

Diese Formel gilt nicht nur für Maschinen, in welchen ein Carnot'scher Kreisprocess stattfindet, sondern auch für alle solche, welche den Bedingungen genügen, durch welche der Wirkungsgrad einer Heissluftmaschine ein absolutes Maximum wird. Sie gilt demnach für alle Maschinen, in welchen die Reihe von Zustandsänderungen, welchen der Körper im Kreisprocesse unterworfen wird, durch zwei isothermische und durch zwei Curven dargestellt werden, die man in unendlich viele, sich paarweise entsprechende Elemente zerlegen kann, so dass eine beliebige elementare Zustandsänderung längs des ersten Bogens in der elementaren Zustandsänderung längs des entsprechenden Bogenelementes der zweiten Curve alle zu seiner Herstellung nöthigen Bedingungen findet. Die vorstehende Auseinandersetzung gestattet sichtlich diesen Grad der Verallgemeinerung.

Wir sehen uns auf diese Weise zu einem ungemein wichtigen Satze geführt, der zuerst von Sadi Carnot aufgestellt worden ist und der sich auf folgende Weise aussprechen lässt:

Für jede Wärmemaschine, in der das Wirkungsmittel, welches dazu dient, Wärme in Arbeit zu verwandeln, einen derartigen Kreislauf von Zustandsänderungen erleidet, dass es nur Wärme von einem Körper von bestimmter Temperatur aufnimmt und nur Wärme an einen anderen Körper abgiebt, dessen Temperatur gleichfalls bestimmt, aber niedriger ist, besteht ein constantes Verhältniss zwischen der Wärmemenge, welche von einem heissen auf einen kalten Körper übergeführt wird, und der in Arbeit verwandelten Wärmemenge; dieses Verhältniss ist unabhängig von der Natur des angewendeten Wirkungsmittels und ist gleich der niedrigsten der absoluten Temperaturen, zwischen denen diese Maschine thätig ist, getheilt durch die Differenz dieser Temperaturen.

Da dieser Satz für uns zunächt den Ausgangspunkt aller weiteren Betrachtungen bilden wird, so ist es wohl angezeigt, den Beweis desselben noch etwas ausführlicher zu besprechen.

Dieser Nachweis ruht vollkommen darauf, ob man zugeben kann, dass es unmöglich ist, Wärme ohne eine entsprechende Gegenleistung von einem kälteren auf einen wärmeren Körper zu übertragen. Dass es physikalisch unmöglich ist, wird den Meisten einleuchtend sein; man kann aber nicht wohl behaupten, dass ein ähnlicher Vorgang undenkbar, also auch logisch unmöglich wäre. Daher hat diese Beweisführung auch zahlreiche Einwürfe erfahren, deren Widerlegung einen nützlichen Commentar zu diesem schwierigen Capitel abgeben wird.

B. Besprechung des Clausius'schen Beweises des zweiten Hauptsatzes.

1. Die Entdeckung des zweiten Hauptsatzes.

Zuerst hat, wie schon erwähnt, Sadi Carnot diesen Satz aufgestellt. Er spricht denselben in seinem berühmten Werke: Réflexions sur la puissance motrice du feu (1824) S. 38 in folgender Form aus:

Die bewegende Kraft der Wärme ist unabhängig von den Wirkungsmitteln, welche dazu dienen, dieselbe hervorzubringen; ihre Menge ist lediglich durch die Temperaturen der Körper bestimmt, zwischen denen sich als letztes Ergebniss die Uebertragung von Wärme vollzieht.

Er bemerkt weiterhin, dass dieser Satz, welcher aus der Betrachtung eines Carnot'schen Kreisprocesses geflossen ist, auf alle Maschinen anwendbar sei, in denen „die Methode, bewegende Kraft zu entwickeln, die grösst mögliche Vollkommenheit erreicht", d. h. mit anderen Worten, bei allen Maschinen, deren Wirkungsgrad den absoluten Maximalwerth besitzt.

Es ist interessant, den Gedankengang kennen zu lernen, durch den es möglich war, jenen Satz zu einer Zeit zu entdecken, in welcher man ganz allgemein die Hypothese von der Materialität der Wärme für richtig hielt.

2. Der Beweis des zweiten Hauptsatzes durch Sadi Carnot, unter Annahme einer materiellen Beschaffenheit der Wärme.

Sadi Carnot hatte bemerkt, dass in jeder durch Wärme getriebenen Maschine ein Heerd nöthig sei, um die Substanz, welche in der Maschine thätig ist (Dampf, Luft), zu erwärmen, und ein Abkühlungsapparat, um die Temperatur derselben zu erniedrigen.

Er war überrascht von dem Umstande, dass die Entwickelung von Arbeit immer von einer Herstellung des Wärmegleichgewichtes begleitet ist, d. h. von einem Uebergange von Wärme von einem heissen Körper auf einen anderen, dessen Temperatur tiefer ist. Die Entwickelung von

Wärme schien ihm daher nicht von einer wirklichen Consumption von Wärme herzurühren, sondern von einem Uebergange derselben von einem warmen auf einen kalten Körper.

Sadi Carnot betrachtet die Wärme als eine Flüssigkeit, welche das Streben hat, sich in ähnlicher Weise in einer bestimmten Richtung zu bewegen, wie eine der Schwerkraft unterworfene gewöhnliche Flüssigkeit. Er vergleicht die bewegende Kraft der Wärme mit der eines Wasserfalles. „In beiden Fällen giebt es für die bewegende Kraft ein Maximum, das nicht überschritten werden kann, was für eine Maschine man auch anwendet, um die Wirkung des Wassers aufzunehmen, und auf was für eine Substanz man auch die Wärme wirken lassen mag.

Die bewegende Kraft eines Wasserfalles hängt ab von seiner Höhe und von der Menge der Flüssigkeit; die bewegende Kraft der Wärme hängt ebenfalls von der angewendeten Wärmemenge und davon ab, was man nennen könnte, und was wir auch so nennen wollen: die Höhe ihres Falles, d. h. von der Differenz der Temperaturen, zwischen denen der Austausch der Wärme stattfindet [1]."

Hiernach muss es für zwei gegebene Temperaturgrenzen zwischen der Wärmemenge, welche vom Heerde nach dem Abkühlungsapparate übertragen worden ist und der entwickelten Arbeitsmenge ein constantes Verhältniss geben, welches unabhängig von der Natur der zur Uebertragung der Wärme dienenden Substanz ist. Um die Richtigkeit dieses Satzes zu beweisen, stützt sich Sadi Carnot auf die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile.

Setzen wir voraus, dass durch die Vermittelung eines Körpers A, welcher einen Carnot'schen Kreisprocess durchläuft, eine Wärmemenge Q von einem Körper, der sich auf t_1 befindet, auf einen Körper, dessen Temperatur t_2 ist, übertragen worden sei. Gleichzeitig soll eine Arbeitsmenge H geleistet worden sein. Wir nehmen ferner an, dass durch die Vermittelung eines anderen Körpers B, welcher dieselbe Reihe von Zustandsänderungen zwischen denselben Temperaturgrenzen durchläuft, die Ueberführung derselben Wärmemenge Q von der Entwickelung einer Arbeitsmenge $H' > H$ begleitet sei. Es lässt sich behaupten, dass dann das Perpetuum mobile möglich sein müsse.

Da der Kreisprocess, welcher stattfindet, ein umkehrbarer sein muss, so braucht man nur die beiden Maschinen A und B auf solche Weise zu verbinden, dass von der letzteren die Arbeitsgrösse H' dadurch erzeugt wird, dass die Wärmemenge Q von dem Körper, dessen Temperatur t_1 beträgt, auf den anderen Körper übergeht, welcher nur t_2 Grade warm ist. Gleichzeitig soll in der ersten Maschine die Arbeitsmenge H, von der man annehmen kann, dass sie ein Theil von der in der anderen Maschine gewonnenen Arbeitsmenge H' sei, verwendet werden, um die Wärme-

---

[1]) Nahezu Carnot's eigene Worte, man sehe: Sur la puissance motrice du feu etc.

menge Q von dem Körper, dessen Temperatur t_2 ist, auf den anderen Körper, dessen Temperatur t_1 ist, zurückzuführen.

Nach einer vollständigen Thätigkeitsperiode der Doppelmaschine ist die Wärmemenge Q unverkürzt an ihrem Ausgangspunkt wieder angelangt, und eine Arbeitsmenge $H' - H$ ist noch zu beliebiger Verwendung übrig geblieben.

Wir werden demnach durch unsere Annahme, dass

$$H' > H$$

sei, zu der Consequenz geführt, dass es Vorgänge geben müsste, welche, ohne dass gleichzeitig irgend eine Aenderung in der Beschaffenheit der aus wägbarer Substanz und unwägbarer Wärmeflüssigkeit bestehenden Systeme stattfindet, von einer gewissen Arbeitsleistung begleitet sind. Die aus A und B bestehende Doppelmaschine könnte ohne Aufwand irgend welcher anderer Art eine sich immer vermehrende Menge lebendiger Kraft schaffen.

Wenn die obige Annahme richtig wäre, müsste das Perpetuum mobile demnach möglich sein.

Es ist dies aber nicht möglich, folglich kann die Voraussetzung, dass H und H' von einander verschieden sind, nicht richtig sein, es muss demnach:

$$H' = H$$

sein.

Dies ist der Beweis, den Sadi Carnot von diesem Satze gegeben hat. Die Bedeutung desselben ist von seinen Zeitgenossen nicht anerkannt worden.

3. Die Abänderung der Carnot'schen Beweisführung durch Clausius.

Im Jahre 1834 gab Clapeyron[1]) im: „Journal de l'Ecole polytechnique“ interessante analytische Untersuchungen über das Carnot'sche Theorem; er machte in dieser Abhandlung, welche sich durch seltene Klarheit und Eleganz der mathematischen Darstellung auszeichnet, zum ersten Male von jener schon mehrfach erwähnten, durch Watt erfundenen, graphischen Darstellungsweise Gebrauch, die seitdem von allen Forschern auf dem Gebiete der mechanischen Wärmetheorie verwendet worden ist.

Längere Zeit hindurch blieb auch diese Arbeit unbeachtet, bis man endlich durch die Uebereinstimmung gewisser Erfahrungsthatsachen mit den Consequenzen des Carnot'schen Theorems dazu geführt wurde, sich die Frage vorzulegen, ob dieser Satz nicht richtig sein könne, obgleich

---

[1]) Journ. d. l'école polyt. Bd. XIV (1834) und hieraus: Pogg. Ann. Bd. 59, S. 446 unter dem Titel: „Ueber die bewegende Kraft der Wärme.“

derselbe aus der Hypothese von der Unzerstörbarkeit der Wärme hergeleitet war.

Clausius fand bei einer aufmerksamen Prüfung der Frage, dass eine Abänderung der von Carnot herrührenden Entwickelung es möglich machte, das Theorem auch in der mechanischen Theorie der Wärme zur Anwendung zu bringen. Es geschah dies dadurch, dass Clausius sich nicht auf die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile stützte, sondern [1]) einen anderen allgemein gültigen Satz zur Grundlage des Beweises machte. Dieser lautet:

Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Wir wollen jetzt von dieser Voraussetzung ausgehen, behalten aber zunächst noch die Hypothese von der Körperlichkeit der Wärme bei. Wir nehmen an, dass, wenn wir mit Hülfe eines Körpers B die Wärmemenge Q von einem heisseren auf einen kälteren Körper übertragen, so werde eine grössere Arbeitsmenge H' gewonnen, als wenn die Uebertragung der Wärme mittelst eines anderen Körpers A geschehen wäre. Wenn man nun diese Arbeitsmenge H' auf die Maschine A wirken lässt und dadurch diese veranlasst, sich in einer, ihrem gewöhnlichen Gange entgegengesetzten Richtung zu bewegen, so wird hierdurch eine gewisse Wärmemenge $Q' > Q$ von dem kälteren Körper, dessen Temperatur t_2 beträgt, auf den wärmeren Körper, dessen Temperatur t_1 ist, übertragen.

Wenn wir nun die beiden Maschinen mit einander verkuppeln, so übertragen wir mit Hülfe der Maschine B die Wärmemenge Q vom Körper S, dessen Temperatur t_1 ist, auf den Körper R, dessen Temperatur t_2 beträgt. Die gleichzeitig erzeugte Arbeitsmenge H' wird dazu verwendet, um die Maschine A in einem ihrem gewöhnlichen Gange entgegengesetzten Sinne in Thätigkeit zu versetzen. Die Folge davon ist, dass eine Wärmemenge Q' dem Körper R, dessen Temperatur t_2 ist, entzogen und auf den Körper S übertragen wird, dessen Temperatur gleich t_1 ist. Bei jeder Thätigkeitsperiode dieser gekuppelten Maschinen würde, ohne einen anderen Aufwand irgend welcher Art, die Wärmemenge $Q' - Q$ von dem Körper R, dessen Temperatur gleich t_2, auf den Körper S übertragen, dessen Temperatur t_1 ist. Wiederholt man diese Operation beliebig oft, indem man die beiden Maschinen A und B in der bezeichneten Weise abwechselnd anwendet, so könnte man hierdurch eine beliebig grosse Wärmemenge von einem kalten Körper R entnehmen und dieselbe auf einen wärmeren S übertragen, ohne dass gleichzeitig irgend welche andere Erscheinung stattfände. Dies aber widerspricht der vorher von uns angenommenen Voraussetzung.

Dieser soeben angeführte Beweis kann aber auch Wort für Wort wiederholt werden, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass die

---

[1]) Man sehe: Clausius (Febr. 1850), Abhandlungen, Bd. I, S. 50.

Wärme eine schwingende Bewegung, überhaupt ein Bewegungszustand der Moleküle sei. Wenn man dies aber thut, so erhält man den von Clausius [1]) gelieferten Beweis.

Wenn man den zweiten Hauptsatz nicht für richtig annehmen wollte, so würde man demnach genöthigt werden, zuzugeben, dass es Zustandsänderungen geben könne, deren letztes Resultat ganz ausschliesslich Uebergang von Wärme von einem kalten auf einen heissen Körper wäre. Die Annahme, dass solche Processe möglich wären, widerspricht dem gesunden Menschenverstande zwar nicht in so schroffer Weise, wie die Voraussetzung von der Möglichkeit eines Perpetuum mobile; man muss dieselbe als eine physikalische, das ist empirische Unmöglichkeit ansehen, nicht als eine mechanische, das ist logische Unmöglichkeit.

Die Theorie fordert für den Uebergang von Wärme von einem kalten auf einen warmen Körper die Mitwirkung einer gleichzeitigen Erscheinung zwar nicht mit logischer Nothwendigkeit, wir können dies aber als ein Erfahrungsresultat ansehen und daher folgenden Satz aussprechen:

In einem Kreisprocesse, in welchem der Endzustand des Körpers mit dem Anfangszustande übereinstimmt, ist es unmöglich, dass Wärme von einem kälteren Körper auf einen heisseren Körper übergeht, wenigstens wenn nicht gleichzeitig eine andere zugehörige Erscheinung stattfindet.

Setzen wir mit Clausius hinzu, dass diese zugehörige Erscheinung die Umsetzung einer bestimmten Arbeitsmenge in Wärme, oder der Uebergang einer bestimmten Wärmemenge von einem heissen auf einen kalten Körper oder etwas Derartiges sein muss, so werden wir die Beweisführung gegen jeden Einwurf, den man bisher vorgebracht hat, vertheidigen können [2]).

Andere Beweise für die Richtigkeit des zweiten Hauptsatzes beruhen meist auf Annahmen über die Art der Molekularbewegung, welche wir Wärme nennen, dies ist zumal von einer durch Rankine [3]) gegebenen Beweisform zu sagen. Man wird aber ohne Weiteres zugeben, dass hierin eine Beschränkung liegt. Der von Clausius gegebene Nachweis hat den grossen Vorzug, von jeder derartigen beschränkenden Annahme unabhängig zu sein. Er bleibt bestehen, mögen wir nun die Wärme als eine longitudinal oder transversal hin- und herschwingende, oder als eine rotirende oder wirbelnde Bewegung der Moleküle ansehen.

---

[1]) Clausius, in dessen erster Abhandlung: Ueber die bewegende Kraft der Wärme (1850), Abhandlungen, Bd. I, S. 48 u. s. f.

[2]) Man sehe hierzu: Clausius, Abhandlungen Bd. I in: Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes S. 133 und 134 und: Cosmos v. Moigno, Bd. 22 (erstes Halbjahr 1863), S. 560.

[3]) Rankine, Philos. Magazin, 4. Serie, Bd. VII, S. 249 und Edinburgh Transactions Bd. XX, S. 524, Section V.

Mehrfach begegnet man der Ansicht, dass die von Clausius zum Beweise des zweiten Hauptsatzes benutzte Voraussetzung nicht hinlänglich zuverlässig sei, um als Ausgangspunkt dienen zu können. Wir werden uns in den nächsten Paragraphen damit beschäftigen, zu zeigen, dass die bisher erhobenen Einwände unbegründet sind.

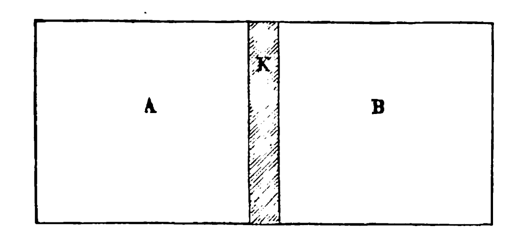
4. Hirn's erste experimentelle Anordnung zur Begründung eines Einwurfes gegen den Clausius'schen Beweis.

Unter den verschiedenen experimentellen Vorgängen, die man ersonnen hat, um damit dem Ausgangspunkte des Clausius'schen Beweises entgegenzutreten, verdienen besonders die Anordnungen erwähnt zu werden, welche Hirn construirt hat, um darzuthun, dass es möglich sei, eine Reihe von Vorgängen zu finden, durch welche einem Körper lediglich Wärme zugeführt werden könne, welche einer Wärmequelle entlehnt wird, deren Temperatur niedriger als diejenige dieses Körpers ist[1]).

Die erste Methode ist der Theorie nach äusserst einfach, es würde aber höchst schwierig sein, dieselbe wirklich auszuführen.

Stellen wir uns einen an beiden Enden geschlossenen Cylinder vor, in welchem sich ohne Reibung ein für Wärme undurchdringlicher Kolben K bewegt (man sehe Fig. 60). Wir wollen voraussetzen, dass sich anfänglich der Kolben in der Mitte befindet, und in beiden Hälften A und B gerade ein Cubikmeter trockene Luft von Null Grad Temperatur und von einem Drucke von 0,760 m enthalten sei.

Fig. 60.



Die Enden des Cylinders sollen je nach dem Bedürfnisse des Versuches bald leitungsfähig, bald für Wärme undurchdringlich sein.

Zuerst wird nun eine Wärmequelle an die linke Grundfläche des Cylinders gebracht und dadurch das Luftvolumen A so lange erhitzt, bis die Luftmenge in B ihr Volumen auf die Hälfte reducirt hat. Diese andere Hälfte des Cylinders wird als für Wärme undurchdringlich vorausgesetzt. Der Druck des Gases in dem Raume B wird in Folge davon

[1]) Hirn, Exposition de la théorie mécanique de la chaleur, 1. Aufl., S. 507. In der zweiten Auflage desselben Werkes finden sich diese Betrachtungen nicht.

nach der früher entwickelten Poisson'schen Formel (man sehe Abschnitt III, B, 11, Gleichung 33, S. 272), nämlich nach:

$$p_1 \,.\, v_1^{\varkappa} = p_2 \,.\, v_2^{\varkappa} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

zunehmen.

Wählen wir, wie das üblich ist, den Cubikmeter als Einheit, und als Druckeinheit den Druck von 0,760 m Quecksilber, so wird der constante Werth des Ausdruckes $p \,.\, v^{\varkappa}$ gleich der Einheit, und der Druck am Ende des Vorganges wird alsdann durch die Gleichung:

$$p \,.\, \left(\frac{1}{2}\right)^{\varkappa} = 1$$

bestimmt. Dies ergiebt:

$$p = 2{,}665 \text{ Atmosphären.}$$

Dieser Druck muss, wenn der Kolben ohne Reibung beweglich ist, auf beiden Seiten gleichzeitig herrschen, sonst könnte der Kolben K nicht in Ruhe bleiben. Die Endtemperatur in B wird alsdann aus der allgemeinen Formel (III, B, 11, Gleichung 32, S. 271):

$$\frac{1 + \alpha \,.\, t_2}{1 + \alpha \,.\, t_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

bestimmt. Dies ergiebt für den vorliegenden Fall, da $t_1 = 0$ und $\frac{v_1}{v_2} = 2$ ist:

$$1 + \alpha \,.\, t = 2^{\varkappa - 1}$$

oder:

$$t = 90{,}75^0.$$

Die Temperatur, auf welche man A erwärmen muss, erhält man unmittelbar aus der Formel:

$$p \,.\, v = p' \,.\, v' \,.\, \frac{1 + \alpha \,.\, t}{1 + \alpha \,.\, t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

Dies ergiebt, wenn man mit τ die gesuchte Temperatur bezeichnet:

$$2{,}665 \times \frac{3}{2} = 1 + \alpha \,.\, \tau$$

oder:

$$\tau = 817{,}75^0.$$

Wenn der Vorgang bis zu diesem Stadium gekommen ist, hebt man die leitende Verbindung der linken Grundfläche mit der Wärmequelle auf und macht diese Fläche des Cylinders für Wärme undurchgänglich, und dafür nun die rechte Grundfläche des Cylinders wärmeleitungsfähig. Hierauf setzt man dieselbe in Verbindung mit einer anderen Wärmequelle, so dass die Luftmasse B auf die Temperatur 817,75⁰ erhitzt wird.

Bezeichnet man den Druck und das Volumen, welche diese in B be-

findliche Luftmasse am Schlusse dieses Vorganges erlangt hat, mit P und V, so hat man nach der vorhin erwähnten Formel 3):

$$P \,.\, V = \frac{1}{2} \times 2{,}665 \cdot \frac{1 + \alpha \,.\, 817{,}75}{1 + \alpha \,.\, 90{,}75}.$$

Betrachtet man nun die in A befindliche Gasmasse; dieselbe nimmt denselben Druck P an, und das Volumen derselben wird: $2 - V$, man hat mithin nach Formel 1):

$$P \,.\, (2 - V)^{\varkappa} = 2{,}665 \,.\, \left(\frac{3}{2}\right)^{\varkappa}.$$

Eliminirt man aus diesen beiden letzten Gleichungen P, so findet man:

$$V = 0{,}955 \text{ cbm.}$$

Die Endtemperatur in A kann alsdann leicht mit Hülfe der Formel 2) bestimmt werden.

Bezeichnet man dieselbe mit τ', so erhält man:

$$\frac{1 + \alpha \,.\, \tau'}{1 + \alpha \,.\, 817{,}75} = \left(\frac{1{,}50}{1{,}045}\right)^{\varkappa - 1}$$

oder:

$$\tau' = 993{,}8^0.$$

Man kann also ohne Arbeitsaufwand durch eine Wärmequelle, deren Temperatur nicht über $817{,}75^0$ zu betragen braucht, einen Körper auf $993{,}8^0$ bringen, d. h. um 176^0 erwärmen.

Es scheint also bei einer oberflächlichen Betrachtung, als ob schon durch diesen Versuch der Clausius'sche Satz widerlegt wäre.

In diesem Falle vollzieht sich diese Temperaturerhöhung auf Kosten der Wärmequelle in folgender Weise: Die in die Masse B eingeführte Wärmemenge bringt eine doppelte Wirkung hervor; ein Theil derselben dient dazu, die Temperatur der Luft von $90{,}75^0$ auf $817{,}75^0$ zu erhöhen, der Rest ist der Arbeit äquivalent, welche der Druck dieser Gasmasse leistet, während er den Kolben vorwärts schiebt, also die in A befindliche Gasmenge comprimirt. Diese Arbeit bewirkt in A lediglich eine Zunahme der inneren und potentiellen Energie, in Folge deren sich die Temperatur von $817{,}75^0$ auf $993{,}8^0$ und der Druck erhöht. Ein Theil der calorischen Energie der Wärmequelle, deren Temperatur $817{,}75^0$ beträgt, findet sich schliesslich wieder, hat also eine Temperaturerhöhung eines anderen Körpers von $817{,}75^0$ auf $993{,}8^0$ zum Aequivalente.

Diese Erscheinung ist jedoch gar nicht so einfach als es scheint, und kann nicht als Beweisgrund gegen den Ausgangspunkt des Clausius'schen Beweises dienen. Es giebt nämlich eine gleichzeitige Erscheinung, welche nothwendige Bedingung dieses Wärmeüberganges ist, der scheinbar einen Einwurf gegen den Clausius'schen Satz bildet. Es findet nämlich gleichzeitig ein Wärmeübergang von der Wärmequelle auf einen Körper statt, dessen Temperatur tiefer als die der Wärmequelle ist, und

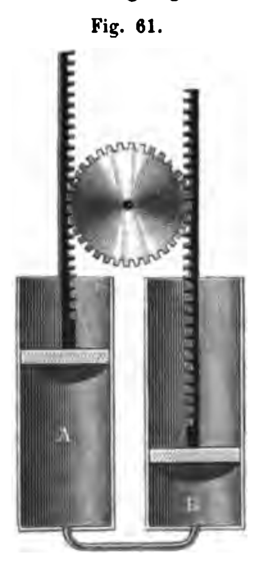
dieser Vorgang ist eben die nothwendige Bedingung für Möglichkeit des ersten. Damit die Luftmasse *A* von 817,75° auf 993,8° auf Kosten einer Wärmequelle erwärmt werden kann, deren Temperatur nur 817,75° beträgt, muss gleichzeitig die Luftmasse *B* von 90,75° auf 817,75° erwärmt werden.

Betrachtet man daher den gesammten Process und nicht bloss einen Erfolg desselben, so enthält derselbe keinen Widerspruch gegen den Clausius'schen Grundsatz.

5. Die zweite experimentelle Anordnung Hirn's[1]).

Die zweite von Hirn erdachte Einrichtung ist besonders interessant wegen der mechanischen Einrichtung, durch welche sich bei derselben die Uebertragung der Wärme vollzieht. Hirn stellt sie ungefähr durch folgende Worte dar (man sehe Fig. 61): Es seien zwei Hohlcylinder *A* und *B* von gleichem Querschnitte gegeben, welche durch eine unten in der Grundfläche einmündende sehr enge Röhre mit einander in Verbindung stehen. In diesen Cylindern sind zwei luftdicht schliessende Kolben ohne Reibung beweglich, deren Führungsstangen durch ein Zahnrad verkuppelt sind. In den geschlossenen Raum, welcher sich unter den beiden Kolben befindet, bringt man ein Gewicht Π irgend eines Körpers, z. B. atmosphärischer Luft bei einem Drucke p_0 und bei einer Anfangstemperatur Null.

Fig. 61.



Aus dem Zusammenhange der einzelnen Theile des Apparates ist unmittelbar zu erkennen:

1) Dass, wenn der Druck nur auf beiden Seiten derselbe ist, sich die Kolben bei jedem Drucke mittelst des Zahnrades gegenseitig im Gleichgewichte halten müssen.

2) Wenn man das Zahnrad dreht, so dass ein Kolben steigt, so muss der andere mit derselben Geschwindigkeit niedergehen.

3) Sind alle Reibungen gleich Null, so kann man, ohne dass hierzu ein Arbeitsaufwand nöthig wäre, das Gas durch eine Drehung des Rades beliebig von *A* nach *B* oder von *B* nach *A* schaffen, vorausgesetzt, dass

---

[1]) Cosmos von Moigno, Bd. XXII, 1863, erste Hälfte, S. 283 und 413 und ausserdem S. 734. Clausius entgegnete hierauf zunächst in demselben Bande des Cosmos S. 560 und ausführlich in: Abhandlungen, Bd. 1, S. 311 bis 317.

man die Kolben so langsam bewegt, dass der geringe Ueberdruck, der in dem einen Cylinder nöthig ist, um das Gas von der einen Seite in den anderen Cylinder zu schaffen, vernachlässigt werden kann. Es soll ferner vorausgesetzt werden, dass die Wände der beiden Cylinder für Wärme undurchdringlich seien, so dass das Gas an dieselben weder Wärme abgeben, noch von ihnen Wärme aufnehmen kann.

Hierauf bringen wir, während der Kolben A sich auf seinem höchsten Stande und B sich ganz unten befindet, die Verbindungsröhre, und auch nur diese, auf eine constante Temperatur τ und lassen alsdann den Kolben A so langsam niedersinken, dass die Luft, während dieselbe durch die Röhre hindurchstreicht, in derselben immer auf τ Grade erwärmt wird.

Es lässt sich nun ohne Schwierigkeit übersehen, was das Resultat dieser Operation sein wird.

Das Volumen der zwischen beiden Kolben eingeschlossenen Luftmenge bleibt unveränderlich, jede Gasmasse wird, nachdem sie einmal erhitzt ist, von der Wärmequelle getrennt und empfängt weder von aussen Wärme, noch kann sie solche abgeben. Der Druck des Gases, welcher anfänglich p_0 war, wächst allmählich, je mehr Gas durch die Röhre hindurchgeht und erwärmt wird.

Die auf τ erwärmten Luftmassen, welche bereits nach B übergegangen sind, werden allmählich in Folge der Erwärmung nachfolgender Luftmassen immer grösserem Drucke ausgesetzt. Die Folge davon ist, dass sich diese Gasmassen über τ Grad erwärmen.

Die ersten Antheile der Luftmenge, welche nach B gelangt sind, haben nothwendiger Weise einen grösseren Temperaturzuwachs erlitten, als diejenigen, welche nach ihnen gekommen sind, da diese einer stärkeren Druckänderung unterworfen worden sind, als jene. Setzen wir nun voraus, dass jede Gasschicht ihre Temperatur beibehält, ohne dieselbe mit der ihrer Nachbarschichten ins Gleichgewicht zu setzen, so werden wir, nachdem alles Gas nach B übergegangen ist, von der Grundfläche des zweiten Cylinders nach oben aufsteigend, eine Reihe von Luftschichten haben, deren Temperatur fortwährend zunimmt. Die Luftschicht, welche sich unmittelbar unter dem Kolben befindet, war zuerst in B eingetreten. Diese wird die höchste Temperatur besitzen, da sie die grösste Zusammendrückung durch den steigenden Druck erfahren hat. Die unterste Luftschicht dagegen wird die niedrigste Temperatur, nämlich τ besitzen, da für sie die Druckänderung, welche sie seit ihrem Eintritt in B erlitten hat, Null ist.

Wir wollen nun versuchen die Mitteltemperatur der Gesammtluftmasse zu bestimmen.

Wir wollen die Temperatur irgend einer unendlich dünnen in A oder in B befindlichen Luftschicht, deren Gewicht $d\pi$ ist, zu irgend einem Zeitmomente mit t bezeichnen. v soll das specifische Volumen dieser kleinen Gasmasse bei der Temperatur t und dem der gesammten Gasmasse gemeinschaftlichen Drucke p sein. Alsdann gilt, wenn man

die auf den Anfangszustand bezüglichen Grössen mit dem Index Null bezeichnet:

$$p \,.\, v \,.\, d\pi = p_0 \,.\, v_0 \,.\, d\pi \,.\, (1 + \alpha \,.\, t).$$

Für jede derartige unendlich dünne Schicht giebt es eine derartige auf den betrachteten Moment bezügliche Gleichung; bildet man die Summe aller, so erhält man:

$$p \,.\int v \,.\, d\pi = p_0 \,.\, v_0 \,.\, \Pi + \alpha \,.\, p_0 \,.\, v_1 \int t \,.\, d\pi.$$

Bezeichnet man mit θ die Mitteltemperatur der gesammten Masse, d. h. die Temperatur, die man erhielte, wenn jede Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Schichten der Gasmasse Π ausgeglichen würde, ohne dass dabei Wärme von aussen zugeführt oder nach aussen abgegeben werden kann, so wäre:

$$\Pi \,.\, \theta = \int t \,.\, d\pi \quad \text{4)}$$

Wenn man dies in die vorhergehende Gleichung einsetzt, dann ist:

$$p \,.\int v \,.\, d\pi = p_0\, v_0\, \Pi + \alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0\, \Pi \,.\, \theta.$$

Beachtet man nun, dass:

$$v \,.\, d\pi = dV$$

ist, wenn man mit V das wirkliche Volumen des in beiden Cylindern enthaltenen Gasgewichtes Π bezeichnet, so ergiebt sich:

$$\int v \,.\, d\pi = V.$$

Es ist aber:

$$V = v_0 \,.\, \Pi.$$

Wird dies nun eingesetzt, dann findet man:

$$p \,.\, v_0 \,.\, \Pi = p_0 \,.\, v_0 \,.\, \Pi \,.\, (1 + \alpha \,.\, \theta)$$

und hieraus:

$$p = p_0 \,.\, (1 + \alpha \,.\, \theta) \quad \text{5)}$$

Es ergiebt sich das interessante Resultat, dass zwischen dem Anfangsdrucke p_0, dem Drucke p in irgend einem Momente des Processes und der Mitteltemperatur θ dieselbe Gleichung besteht, welche stattfinden müsste, wenn wirklich alle Schichten des Gases dieselbe Temperatur θ besässen. Wir nehmen nun weiter an, es gehe das Gasgewicht $d\pi$ durch die enge Röhre hindurch und gelange somit von A nach B. Wenn dieses Gasgewicht $d\pi$ in der beiderseitig offenen Röhre erwärmt wird, dehnt es sich aus; da jedoch das Volumen desselben im Verhältniss zum Gesammtvolumen V als verschwindend klein angesehen werden muss, so wird auch der Druck p durch diese Volumenzunahme nur um eine un-

endlich kleine Grösse geändert werden. Das Gas wird also bei constantem Drucke und bei veränderlichem Volumen erwärmt werden. Die Temperaturzunahme über τ hinaus, die diese kleine Gasmenge späterhin im Cylinder B erleidet, rührt also von der Compression her, durch die es auf sein ursprüngliches Volumen zurückgebracht wird.

Hieraus folgt, dass wenn man mit t die Temperatur bezeichnet, welche das kleine Gasgewicht $d\pi$ besass, als es in die Verbindungsröhre eintrat, es dieser Wärmequelle eine Wärmemenge q entlehnt, welche durch den Ausdruck:

$$q = c_p \,.\, (\tau - t) \,.\, d\pi$$

dargestellt wird.

Die Temperatur t der Gasmasse in A wird aus der allgemeinen Gleichung (III, B, 11, Gleichung 32, S. 271):

$$\frac{1 + \alpha \,.\, t_1}{1 + \alpha \,.\, t_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}$$

bestimmt, da das Gas, welches die Verbindungsröhre noch nicht durchlaufen hat, in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle comprimirt wird. Für unseren Fall war der Anfangszustand des Gases durch p_0, v_0 und $t_0 = 0$ definirt, mithin nimmt die Gleichung die besondere Form an:

$$1 + \alpha \,.\, t = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}.$$

Man hat alsdann, wenn man aus dieser Gleichung t bestimmt und in den obigen Ausdruck einsetzt:

$$q = c_p \,.\, (\tau - t) \,.\, d\pi = c_p \,.\, \left\{\tau - \frac{1}{\alpha}\left[\left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1\right]\right\} . \, d\pi.$$

Eliminirt man hierin $\frac{p}{p_1}$ mit Hülfe der Gleichung 5), so erhält man:

$$q = c_p \,.\, (\tau - t) \,.\, d\pi = c_p \,.\, \left\{\tau - \frac{1}{\alpha}\left[(1 + \alpha \,.\, \theta)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1\right]\right\} . \, d\pi.$$

Von dieser Wärmemenge, welche dem Gasgewichte $d\pi$ mitgetheilt worden ist, ergiebt sich eine Aenderung der mittleren Temperatur der gesammten Luftmasse um $d\theta$, welche gleich $c_v + d\theta \,.\, \pi$ ist, so dass man erhält:

$$c_v \,.\, \Pi \,.\, d\theta = c_p \,.\, \left\{\tau - \frac{1}{\alpha}\left[(1 + \alpha \,.\, \theta)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1\right]\right\} . \, d\pi$$

oder:

$$\frac{\Pi \,.\, d\theta \,.\, \alpha}{\varkappa} = \left[1 + \alpha \,.\, \tau - (1 + \alpha \,.\, \theta)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}\right] . \, d\pi.$$

Hiermit erhält man eine Differentialgleichung, in welcher sich die Variabeln trennen lassen, nämlich:

$$d\pi = \frac{\Pi \,.\, \alpha}{\varkappa} \cdot \frac{d\theta}{1 + \alpha \,.\, \tau - (1 + \alpha \,.\, \theta)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}}.$$

Integrirt man links von 0 bis Π, was voraussetzt, dass die ganze Gasmasse von A nach B übergegangen ist, so hat man, wenn man mit Θ die Mitteltemperatur am Ende des ganzen Vorganges bezeichnet:

$$\int_0^{\Pi} d\pi = \frac{\Pi \,.\, \alpha}{\varkappa} \cdot \int_0^{\Theta} \frac{d\theta}{1 + \alpha \,.\, \tau - (1 + \alpha\, \theta)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}}.$$

Da die linke Seite gleich Π wird, so erhält man, wenn rechts und links mit Π dividirt wird:

$$1 = \alpha \,.\, \varkappa \,.\, \int_0^{\Theta} \frac{d\theta}{1 + \alpha \,.\, \tau - (1 + \alpha \,.\, \theta)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}} \quad \ldots . \quad 6)$$

Diese Gleichung kann zur Bestimmung von Θ dienen.

Hirn fand, wenn er $\tau = 273$ Grad setzte, durch eine Annäherungsrechnung:

$$\Theta = 335 \text{ Grade.}$$

Um den Einwurf zu vervollständigen, führen wir das Gas in seinen Anfangszustand zurück.

Wir wollen dazu annehmen, es liege an den Wandungen des Cylinders B eine äusserst feine Röhre mit wärmeleitenden Wandungen; durch diese Röhre lassen wir, nachdem alles Gas von A nach B gelangt ist und die Mitteltemperatur Θ angenommen hat, ganz langsam einen Strom Quecksilber gehen, dessen Temperatur Null ist. Es ist einleuchtend, dass der erste unendlich schmale Querschnitt dieses Stromes sehr nahe auf die Temperatur von 335° erwärmt wird, und dass die darauf folgenden Quecksilbermengen Temperaturen annehmen müssen, welche allmählich von 335° bis 0° abnehmen. Ein Theil des Quecksilbers wird also jedenfalls durch Wärme, welche einer Quelle entnommen ist, deren Temperatur lediglich 273° beträgt, über 273° erwärmt werden.

Hierin glaubte nun Hirn einen Widerspruch mit dem Grundsatze finden zu müssen, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann.

Dabei hat er jedoch einen Umstand übersehen. Wenn das Gas schon zu Anfang eine Temperatur von mindestens 273° besessen hätte und wäre dann durch Wärme, welche der Wärmequelle von 273° Temperatur entlehnt wäre, auf Θ Grad gebracht worden, wo $\Theta > 273°$ wäre, so würde hierin allerdings ein berechtigter Einwurf gegen den fraglichen Satz zu suchen sein. So verhält sich die Sache aber nicht. Damit das

Gas zu Ende der Operation über τ^0 erwärmt sein kann, ist unbedingt nöthig, dass dasselbe vorher kälter als τ^0 war, denn sonst fällt die Ausdehnung der in der Verbindungsröhre befindlichen Gasmenge und damit die Ursache der Temperaturerhöhung über τ^0 weg.

Man findet also, dass um die Verwandlung von Wärme in Wärme von höherer Temperatur herbeizuführen, auch in dem von Hirn erdachten Processe nothwendig Wärme von höherer Temperatur in Wärme von niedrigerer Temperatur gleichzeitig übergehen muss. Es handelt sich demnach nicht um einen Einwurf gegen den Clausius'schen Grundsatz, sondern um eine irrige Auffassung desselben. Der eigenthümliche Vorgang, den der scharfsinnige Hirn erdacht hat, widerlegt den Clausius'schen Satz nicht, sondern bestätigt denselben vielmehr.

Die Eigenthümlichkeit dieser Processe besteht nur darin, dass in ihnen nicht verschiedene Körper vorkommen, von denen der eine wärmer, der andere kälter als die Wärmequelle ist, sondern dass ein und derselbe Körper, nämlich das Gas, gleichzeitig beide Rollen spielt.

6. Die äussere Energie hat das Streben, sich in calorische Energie umzusetzen.

In einem anderen Gedankenkreise war auch Rankine[1]) dazu geführt worden, dass er gewisse Erscheinungen für möglich hielt, die in offenem Widerspruche mit dem besprochenen Grundsatze stehen. Hierdurch wurde Clausius veranlasst, den von ihm aufgestellten Satz einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Der Ursprung dieser neuen Erörterung findet sich in einem sehr beachtenswerthen Theorem, welches zuerst von Thomson[2]) angedeutet und von Helmholtz[3]) weiter entwickelt worden ist. Es scheint, dass nach demselben in der Natur das Streben besteht, sich immer mehr einem Endzustande zu nähern, in welchem alle äussere Energie verschwunden ist, weil sich dieselbe in calorische Energie umgewandelt hat und in welchem keine Temperaturdifferenz mehr zwischen den Körpern besteht.

Die Veranlassung zur Aufstellung dieses Satzes gab die Beobachtung, dass jede Bewegung strebt, sich von selbst zu zerstören und sich durch Reibung und Stösse in Wärme umzusetzen, und dass es nicht möglich

---

[1]) Rankine, „On the reconcentration of the mechanical energy of the universe", Philos. Mag. Serie IV, Bd. IV, S. 358, 1852.

[2]) W. Thomson, On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy, Philos. Mag. Serie IV, Bd. IV, S. 304, 1852.

[3]) Helmholtz, Ueber die Wechselwirkung der Naturkräfte (1854), Populäre wissenschaftliche Vorträge, Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1871, Heft 2, S. 116 und 117. Man sehe auch hierüber: Clausius, Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1867; und in diesem Buche das Capitel: Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu, S. 142 bis 144.

ist, die so entwickelte Wärmemenge vollständig in äussere Energie zurückzuverwandeln.

Aus dem zweiten Hauptsatze in der von uns aufgestellten Form folgt sofort, dass es unmöglich ist, die gesammte entwickelte Wärme in den Zustand der äusseren Energie zurückzuverwandeln; denn wählen wir selbst die möglichst beste Maschine, d. h. eine Maschine, welche nach einem Carnot'schen Kreisprocesse arbeitet, so wissen wir doch, dass von einer Wärmemenge Q, welche aufgewendet wird, nur ein Theil, die Wärmemenge q, in äussere Energie umgewandelt wird. Den Rest $Q - q$, den man sich von einem wärmeren auf den kältesten Körper, den es giebt, übertragen denken mag, ist für den Zweck, den man sich gestellt hat, vollkommen verloren.

Die calorische Energie des Sonnensystems ist mithin nicht fähig, fortdauernd äussere Energie zu schaffen, und da die augenblicklich überhaupt vorhandene äussere Energie sich unaufhörlich in calorische Energie umsetzt, und wenn auch eine ungemein grosse, so doch noch immer eine endliche Grösse ist, so muss nothwendiger Weise schliesslich ein Gleichgewichtszustand eintreten, in welchem calorische Energie allein vorhanden ist.

Wenn man aber die calorische Energie bei Seite lässt, so könnte man doch meinen, dass noch in der potentiellen Energie der Körper, z. B. in der potentiellen Energie von Körpern, die im Stande sind in Verbindungen einzugehen, in der potentiellen Energie sich anziehender getrennter Körper, unversiegbare Quellen zur Schöpfung neuer Quantitäten äusserer Energie vorhanden wären. Es ist jedoch leicht zu erkennen, dass die Verwandlungen, welche dem Vorrathe an äusserer Energie neue Zufuhr liefern können, immer von einem Anwachsen der calorischen Energie umgebender Körper begleitet sind.

Verwendet man chemische Thätigkeiten dazu, Wärme zu erzeugen, so kehrt man einfach in den Kreis der vorher erwähnten Fälle zurück. Verwendet man sie aber, um elektrische Ströme hervorzurufen, mit denen man elektromagnetische Maschinen in Thätigkeit setzt, so werden sich die Leiter, welche in jeder Art dieser Maschinen unbedingt vorhanden sein müssen, nothwendig erwärmen, sie werden also eine gewisse Wärmemenge absorbiren, welche als reiner Verlust von äusserer Energie anzusehen ist. Will man endlich die potentielle Energie, welche im Inneren der Kette zerstört worden ist, wieder herstellen, indem man durch Einwirkung eines neuen elektrischen Stromes die Trennung der Verbindungen herbeiführt, welche sich gebildet haben, so würde abermals gleichzeitig eine unnützliche Wärmeentwickelung in den Leitern stattfinden müssen. Bei jedem Vorgange verschwindet demnach eine gewisse Menge potentieller Energie, welche sich in Wärme umsetzt.

Lässt man also die organischen Vorgänge, die wir später ausführlicher besprechen wollen, zunächst ausser Betracht, so ist man berechtigt, folgenden Satz aufzustellen: In einem Systeme von Körpern strebt

die äussere Energie fortwährend sich in calorische Energie umzusetzen, während der entgegengesetzte Vorgang sich nie vollständig vollzieht; nach einer bestimmten Zeit kann dieses System keine merklichen Quantitäten äusserer Energie mehr enthalten.

Hieraus ergiebt sich als weitere Schlussfolgerung:

Die Körper der Natur haben die Tendenz, fortwährend ihr gegenseitiges Verhältniss zu verändern; dieselben streben einem schliesslichen Gleichgewichtszustande der Temperatur zu; wenn dieser Gleichgewichtszustand je erreicht würde, so müsste damit ein Zeitalter absoluter Ruhe beginnen.

7. Rankine's Hypothese über die Erneuerung der äusseren Energie.

Man hat gegen diese Theorie vom philosophischen Standpunkte [1]) aus Einwendungen gemacht, bei denen wir uns hier nicht aufhalten können. Bezieht man den Satz nur auf ein endliches System, so enthält er Nichts, was dem gesunden Menschenverstande widerspräche, versucht man aber, denselben auf ein unbegrenztes System auszudehnen, etwa auf ein unbegrenzt gedachtes Weltall, so verliert derselbe jede Bedeutung. In einem unendlich grossen Complexe von Körpern kann auch die Energie einen unendlich grossen Betrag besitzen; um diese Grösse aber vollkommen in calorische Energie von gleicher Temperatur umzuwandeln, würde eine unendlich grosse Zeit nöthig sein, d. h. der Zeitpunkt vollkommener Umwandlung würde nie eintreten. Indessen selbst auf ein endliches System beschränkt, ist er nicht allen Gelehrten einleuchtend gewesen; Rankine hat den sich erhebenden Schwierigkeiten durch folgende Betrachtung zu begegnen gesucht [2]):

Das im Weltenraum verbreitete Medium, welches die zwischen den Himmelskörpern liegenden Räume erfüllt, der Aether, hat Grenzen, jenseit derselben ist der unendliche Raum absolut leer.

Alsdann werden die von allen Körpern der Natur ausgesendeten Wärmestrahlen an dieser Grenze des Weltraumes total reflectirt werden;

---

[1]) Es ist wohl nicht mit Unrecht darauf aufmerksam gemacht worden, dass für den Gesammthaushalt der Natur diese Schlüsse nicht vollkommen zutreffend sein könnten, weil die Massen und Quantitäten von Energie in derselben unendlich gross seien. Von Anderen wird bekanntlich die Endlichkeit des Weltsystemes vorausgesetzt. Jedenfalls liegen diese Betrachtungen so an der Grenze zuverlässiger Erkenntniss, dass ihnen zunächst keine grosse theoretische Bedeutung beigelegt werden kann.

Von dem Erscheinen der Caspari'schen Schrift: „Die Thomson'sche Hypothese von der endlichen Temperaturausgleichung im Weltall", Stuttgart 1875, erhielt ich erst während des Druckes Nachricht, so dass ich dieselbe nicht mehr benutzen konnte.

[2]) On the reconcentration of the mechanical energy of universe. Phil. Mag., 4. Ser., Bd. IV, S. 358.

diese Wärmestrahlen bilden an denjenigen Stellen, an denen sie concentrirt werden, Brennpunkte. Die in diesen Punkten gesammelte Wärme kann eine sehr hohe Intensität erreichen. Wenn nun ein Stern, der den Zustand einer nicht leuchtenden, kalten Masse, in welcher die gesammte chemische Affinität möglichst vollkommen befriedigt ist, bereits erreicht hat, bei seiner Bewegung in eines dieser Centra calorischer Energie gelangt, so kann er wiederum in Dampf verwandelt werden und seine dissociirten Elemente können aufs Neue ein Reservoir für chemische Thätigkeit werden, entstanden auf Kosten einer äquivalenten Menge strahlender Wärme.

Rankine ist sogar so weit gegangen, sich zu fragen, ob nicht gewisse Sterne einige von diesen Brennpunkten sein könnten.

Es würde aber aus dem oben Angeführten folgen, dass, wenn auch die Welt einem solchen Endzustande zuzustreben scheint, in welchem alle physische Energie in der Form von Wärme von gleicher Temperatur zerstreut ist, die Sterne erloschen sind und alle Naturerscheinungen aufgehört haben, möglicherweise die Welt in sich selbst die Mittel besitzen könnte, ihre physische Energie wieder zu concentriren, und ihre Thätigkeit und ihr Leben wieder zu erneuern.

Wenn man aber die Hypothese zugestehen wollte, dass es möglich sei, einen Körper in demjenigen Punkte, in dem eine Schaar reflectirter Wärmestrahlen zusammenläuft, über die Temperatur der strahlenden Körper zu erwärmen, was würde dann aus unserem Grundsatze werden, nach dem es unmöglich sein soll, Wärme eines kalten Körpers auf einen warmen Körper überzuführen?

8. Widerlegung der Rankine'schen Hypothese durch die Theorie der Strahlung.

Um derartige Einwürfe gegen den von ihm aufgestellten Satz ein für alle Male abzuschneiden, hat Clausius[1]) mit grosser Ausführlichkeit und Allgemeinheit eine Theorie der Wärmestrahlung entwickelt, aus welcher die Unmöglichkeit der Rankine'schen Hypothese hervorgeht. Man kann jedoch auch, ohne in alle jene Einzelheiten, welche Clausius erörtert, einzugehen, zeigen, dass man mit Hülfe eines Apparates, welcher

---

[1]) Clausius, Ueber die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung (veröffentlicht 22. Juni 1863). Abhandlungen, Bd. I, S. 322 und 361. In dieser Abhandlung ist die Untersuchung unter der besonders für den vorliegenden Fall wichtigen Annahme gemacht, dass die Wärmequelle und der strahlende Körper sich in Mitteln befänden, in denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlen eine verschiedene ist. Es ist übrigens rathsam, dem Studium dieser interessanten Abhandlung das der Kirchhoff'schen Arbeit: Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Licht und Wärme. Pogg. Ann. Bd. 109, S. 275 vorauszuschicken.

geeignet ist, die von einer Wärmequelle ausgesendeten Strahlen zu concentriren, nicht im Stande ist, einen Körper auf eine Temperatur zu bringen, welche höher als die Temperatur dieser Wärmequelle ist.

Die Theorie von dem Bestehen einer scheinbaren Kältestrahlung ist ein erster Beweis. Bringt man einen kleinen Körper in einer Hülle, mit der er sich im Temperaturgleichgewichte befindet, vor einen Hohlspiegel, so werden sich alle Strahlen, die er auf diesen Spiegel sendet, sämmtlich in dem zu seinem Orte conjugirten Brennpunkte sammeln. Dann existirt jedoch in der Richtung jedes Strahles noch ein anderer von der Umhüllung ausgehender Strahl, welcher in entgegengesetzter Richtung verläuft, durch den conjugirten Brennpunkt hindurchgeht, auf den Spiegel fällt und von diesem auf den Körper reflectirt wird. Der Gewinn und der Verlust an Wärme, welcher durch die beiden Strahlen, die in entgegengesetzter Richtung laufen, herbeigeführt wird, gleicht sich vollständig aus, und das Temperaturgleichgewicht bleibt bestehen.

Bringt man jedoch in den Brennpunkt B, welcher dem durch den Körper bestimmten Punkte conjugirt ist, einen kalten Körper, so dass der erste Körper für diesen zweiten als eine Wärmequelle angesehen werden kann; so werden alle Wärmestrahlen, welche von der Umhüllung kommen und sich in diesem, dem ersten conjugirten Punkte, schneiden, von dem neuen Körper aufgefangen werden, und er wird dafür seine eigenen Strahlen setzen. Der erste Körper, welcher weniger Wärme empfängt, als er aussendet, wird sich abkühlen. Der zweite wird sich allerdings dafür erwärmen, aber es ist ersichtlich, dass die Endtemperatur, welche von der Herstellung des Gleichgewichtes herrührt, niedriger sein wird als die Anfangstemperatur der Quelle. Diese Betrachtungsweise ist allerdings nicht unmittelbar auf die Rankine'sche Hypothese anwendbar, da dort angenommen wird, die Wärmequelle und die Oberfläche, welche deren Wärmestrahlen concentrirt, sei von einem absolut leeren Raume und nicht von einer Umhüllung umgeben, welche ein gewisses Emissionsvermögen besitzt.

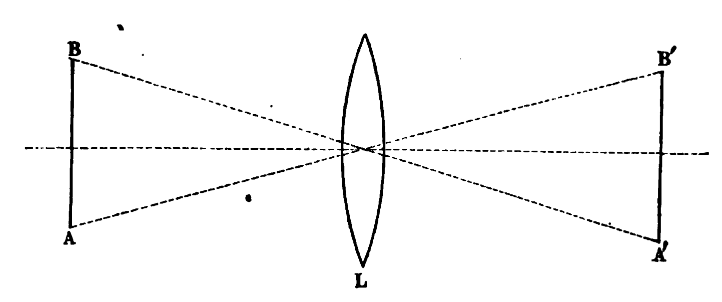
Es mögen (man sehe Fig. 62 a. folg. S.) AB und $A'B'$ zwei Oberflächen sein, von denen die eine das durch die aplanatische [1]) Linse L erzeugte Bild der anderen ist. Wir setzen voraus, dass diese Linse durchaus keine Wärmestrahlen absorbire und reflectire. Die beiden Flächen AB und $A'B'$ sollen sich auf verschiedenen Temperaturen befinden und beide sollen alle auf sie fallenden Strahlen vollkommen absorbiren. Es mag $e\,.\,d\sigma$ die von einem beliebigen unendlich kleinen Elemente $d\sigma$ der Fläche AB ausgesendete Wärmemenge sein, welche senkrecht im Abstande Eins, in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit falle; $e'\,.\,d\sigma'$ sei die entsprechende Wärmemenge für $A'B'$.

---

[1]) Aplanatisch heissen Linsen oder Spiegel, welche frei von sphärischer Abweichung sind, welche demnach alle von einem Punkte ausgehenden Strahlen auch wiederum nur in einem Punkte, nicht in einer Brennlinie oder einem Brennraume sammeln.

Nehmen wir zunächst einmal an, die Linse L sei entfernt worden. Jedes Flächenelement von AB wird alsdann auf $A'B'$ einen Strahlen-

Fig. 62.



kegel werfen, dessen Winkelöffnung, gemessen durch die im Abstande Eins ausgeschnittene Fläche, den Ausdruck:

$$\frac{s'}{r^2}$$

haben wird, wenn s' den Flächeninhalt von $A'B'$, und r ihren Abstand bezeichnet. Die in diesem Kegel eingeschlossene Wärmemenge wird alsdann gleich:

$$\frac{e\,.\,s'\,.\,d\sigma}{r^2}$$

sein, und die gesammte von AB nach $A'B'$ ausgesendete Wärmemenge beträgt, wie leicht eingesehen werden kann:

$$\frac{s\,.\,s'}{r^2}\,.\,e$$

wenn s den Flächeninhalt von AB bezeichnet.

Ebenso findet man, dass die in der Zeiteinheit von $A'B'$ auf AB entsendete Wärmemenge:

$$\frac{s\,.\,s'}{r^2}\,.\,e'$$

beträgt.

Das Verhältniss der von AB ausgesendeten Wärme zu der von AB aufgenommenen wird also gleich:

$$\frac{e}{e'}.$$

Ist nun $\frac{e}{e'} = 1$, so wird die Anwesenheit der Fläche $A'B'$ durchaus keine Temperaturänderung in AB herbeiführen; ist $\frac{e}{e'} > 1$, so wird sich die Temperatur von AB erniedrigen, ist $\frac{e}{e'} < 1$, so wird sich dieselbe erhöhen.

Wir wissen, dass in allen Fällen schliesslich Temperaturgleichgewicht eintreten wird, und dass das System eine mittlere Temperatur annehmen muss, welche zwischen beiden Anfangstemperaturen liegt.

Man kann nun behaupten, dass die Anwesenheit der Linse in dem Verhältnisse der zwischen beiden Oberflächen ausgetauschten Wärmemengen durchaus nichts ändert. Ein beliebiges Flächenelement $d\sigma$ von AB sendet auf das entsprechende conjugirte Flächenelement $d\sigma'$ von $A'B'$, welches das optische Bild von $d\sigma$ ist, einen Strahlenkegel, dessen Spitze das betrachtete Element $d\sigma$ und dessen Basis die Linsenoberfläche ist. Die Winkelöffnung des Kegels ist:

$$\frac{S}{p^2},$$

wenn S die Linsenfläche und p ihren Abstand von der Oberfläche AB bezeichnet. Die in diesem Kegel enthaltene Wärmemenge ist demnach:

$$\frac{S}{p^2} \cdot e.$$

Die gesammte in der Zeiteinheit von AB auf $A'B'$ durch die Linse hindurchgesendete Wärmemenge wird alsdann durch:

$$\frac{s \,.\, S}{p^2} \cdot e$$

dargestellt werden.

In gleicher Weise wird man für die von $A'B'$ auf AB entsendete Wärmemenge:

$$\frac{s' \,.\, S}{p'^2} \cdot e'$$

erhalten, wenn man mit p' den Abstand der Oberfläche $A'B'$ von der Linse L bezeichnet. Da man die beiden Flächen s und s' als Basen zweier Gegenkegel ansehen kann, deren Mantelflächen durch dieselbe erzeugende Gerade, welche um den optischen Mittelpunkt der Linse gedreht worden ist, entstanden sind, so muss die Proportion:

$$s : s' = p^2 : p'^2$$

stattfinden, da sich die Basen ähnlicher Kegel wie die Quadrate der Höhen verhalten.

Es ist somit:

$$\frac{s}{p^2} = \frac{s'}{p'^2}.$$

Das Verhältniss zwischen der von AB ausgesendeten und der von $A'B'$ aufgenommenen Wärmemenge bleibt also immer:

$$\frac{e}{e'}.$$

Dieser sehr einfache Fall lässt erkennen, welcher Art der ganze Vorgang ist. Die Anwendung der Linse gestattet allerdings, die abso-

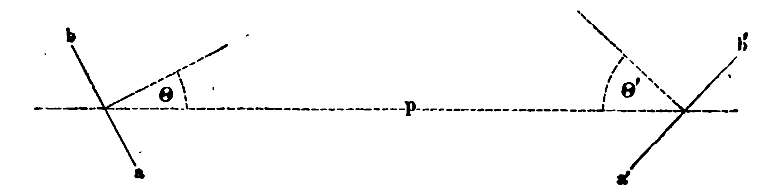
lute Menge der von einem warmen auf einen kalten Körper entsendeten Strahlen zu vermehren, aber dieselbe veranlasst auch gleichzeitig eine ebenso grosse Vermehrung der Strahlenmenge, welche der kalte Körper auf den warmen Körper sendet.

Dieses Resultat gilt ganz allgemein, welche Vorrichtung man auch zum Sammeln der Strahlen anwenden mag.

Wir wollen dies noch dadurch einleuchtend zu machen suchen, dass wir die Fälle untersuchen, in welchen die Concentration der Strahlen durch Reflexion geschieht.

Da wir es in diesem Falle jedoch meist mit Flächen zu thun haben, welche gegen einander geneigt sind, so wollen wir zunächst die gegenseitige freie Strahlung zwischen zwei kleinen Flächen ab und $a'b'$ betrachten, deren Dimensionen gegen ihren Abstand p vernachlässigt werden können und deren Normalen mit diesem Abstande (man sehe Fig. 63) die Winkel

Fig. 63.



θ respective θ' einschliessen. Es soll wiederum vorausgesetzt werden, dass diese beiden Flächen ab und $a'b'$ absolut schwarz seien, d. h. alle auf sie fallenden Strahlen vollständig absorbiren, und dass ihre Flächeninhalte σ und σ' betragen. Die Ausstrahlung unterliegt alsdann dem sogenannten Cosinusgesetze; will man die nach irgend einer Richtung von einer solchen Fläche ausgesendete Strahlenmenge bestimmen, so muss man das strahlende Element durch seine Projection auf eine zur Strahlungsrichtung senkrechte Ebene ersetzen.

Behält man für e und e' die früher erwähnten (man sehe S. 383, Zeile 4 v. u.) Bedeutungen bei, so ergiebt sich aus dem Vorhergehenden unmittelbar, dass auch bei gegenseitiger geneigter Stellung von ab und $a'b'$ das Verhältniss der durch freie Strahlung ausgetauschten Wärmemengen gleich $\frac{e}{e'}$ bleibt. Jedes Element $d\sigma$ von ab entsendet nämlich nach $a'b'$ einen Strahlenkegel, dessen Oeffnung:

$$\frac{\sigma'}{p^2} \cdot \cos\theta'$$

ist. Die in diesem Kegel enthaltene Wärmemenge beträgt aber:

$$\frac{\sigma' \,.\, \cos\theta' \,.\, \cos\theta}{p^2} \cdot e \,.\, d\sigma$$

und die gesammte von ab nach $a'b'$ gestrahlte Wärmemenge q ist demnach:

$$q = \frac{\sigma \,.\, \sigma' \,.\, \cos\theta \,.\, \cos\theta'}{p^2} \cdot e.$$

Ganz entsprechend ergiebt sich, dass die von $a'b'$ nach ab gesendete Wärmemenge q':

$$q' = \frac{\sigma \,.\, \sigma' \,.\, \cos\theta \,.\, \cos\theta'}{p^2} \cdot e'$$

ist.

Das Verhältniss $\frac{q}{q'}$ beider ist, wie schon erwähnt wurde:

$$\frac{q}{q'} = \frac{e}{e'}.$$

Wir betrachten nunmehr den Wärmeaustausch zwischen einer sehr kleinen Fläche AB und ihrem Spiegelbilde $A'B'$, welches durch Reflexion an einem beliebigen aplanatischen Spiegel Ω entstehen mag. Zuerst untersuchen wir das Verhältniss, in welchem die beiden Wärmemengen stehen, die durch ein beliebiges Element ω der reflectirenden Fläche Ω ausgetauscht werden (man sehe Fig. 64).

Fig. 64.

Bezeichnet man mit p den Abstand der kleinen Fläche AB von dem Elemente ω des Spiegels und mit i den Winkel des in ω einfallenden Strahles mit der Normalen auf dieses Oberflächenelement, so ist die Winkelöffnung des Strahlenkegels, den ein Element $d\sigma$ der Fläche AB auf ω entsendet, gleich:

$$\frac{\omega \,.\, \cos i \,.\, d\sigma}{p^2} \cdot e.$$

Um die gesammte Wärmemenge dq zu erhalten, welche von der gesammten kleinen Fläche AB auf ω entsendet wird, muss man nach dem Cosinusgesetze im vorstehenden Ausdrucke für $d\sigma$ die Grösse $\sigma \,.\, \cos.\, \theta$ einsetzen, wenn man mit θ den Winkel bezeichnet, den die Normale auf AB mit der Strahlungsrichtung bildet; dies giebt:

$$dq = \frac{\sigma \,.\, \cos\theta \,.\, \cos i \,.\, \omega}{p^2} \cdot e.$$

Die von der Fläche $A'B'$ auf das Element ω entsendete Wärmemenge dq' wird man auf genau gleichem Wege zu:

$$dq' = \frac{\sigma' . \cos \theta' . w . \cos i}{p'^2} \cdot e'$$

bestimmen.

Das Verhältniss $\frac{dq}{dq'}$ zwischen beiden Wärmemengen ist demnach:

$$\frac{dq}{dq'} = \frac{e}{e'} \cdot \frac{\frac{\sigma . \cos \theta}{p^2}}{\frac{\sigma' . \cos \theta'}{p'^2}}.$$

Der Ausdruck $\frac{\sigma . \cos \theta}{p^2}$ ist die Winkelöffnung eines Kegels, dessen Spitze in einem Punkte des Elementes ω liegt, und welcher um die Oberfläche AB beschrieben ist. Der zweite Ausdruck $\frac{\sigma' . \cos \theta'}{p'^2}$ ist die Winkelöffnung eines anderen Kegels, dessen Spitze der nämliche Punkt ist, der schon die Spitze des vorigen Kegels war; die Basis dieses zweiten Kegels ist die Fläche $A'B'$. Nun ist aber $A'B'$ das Bild von AB; der zweite Kegel kann demnach betrachtet werden, als sei er durch eine erzeugende Gerade gebildet worden, welche mit der Normalen der Reflexionsebene stets denselben Winkel bildet, wie die erzeugende Gerade des ersten Kegels. Beide Kegel haben also gleiche Winkelöffnungen. Es ist demnach:

$$\frac{\sigma . \cos \theta}{p^2} = \frac{\sigma' . \cos \theta'}{p'^2}$$

und das Verhältniss der durch irgend einen Theil der reflectirenden Oberfläche zwischen den beiden Flächen AB und $A'B'$ ausgetauschten Wärmemengen ist noch immer gleich:

$$\frac{e}{e'}.$$

Wenn aber die einzelnen Wärmemengen dq und dq', welche durch jedes Element des Spiegels von einer Fläche auf die andere gestrahlt werden, in demselben Verhältnisse $\frac{e}{e'}$ zu einander stehen, so müssen auch die Gesammtwärmen q und q', welche von AB mit Hülfe des ganzen Spiegels Ω auf $A'B'$, und von $A'B'$ auf AB gestrahlt werden, zu einander dasselbe Verhältniss besitzen, es muss:

$$q : q' = e : e'$$

sein.

Man erkennt also, dass es unmöglich ist, einen Körper dadurch auf eine höhere Temperatur als die eines anderen Körpers zu bringen, dass man die von dem zweiten ausgesendeten Wärmestrahlen auf den ersten concentrirt. Diese Schlussfolgerung bestätigt also durchaus den von Clausius als Ausgangspunkt seines Beweises benutzten Satz und weist die Unzulässigkeit der Rankine'schen Hypothese nach.

10. Einwendungen gegen den zweiten Hauptsatz, welche sich auf Betrachtungen der Vorgänge in der organischen Natur stützen.

Man hat auch geglaubt in den Vorgängen, welche in der Pflanzenwelt stattfinden, einen Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz finden zu müssen; so gipfelt z. B. eine grössere Abhandlung des kenntnissreichen Theodor Wand [1]) in folgenden Sätzen:

„Ich wende mich schliesslich zu derjenigen Verwandlungsart der Sonnenwärme, welche wir beständig vor Augen haben und die nach meiner Ansicht dem zweiten Satze geradezu ins Gesicht schlägt; ich meine die Wärmeerzeugung durch die Oxydation von organischen Stoffen in unseren Oefen, sowie in unserem Organismus.

Die Pflanzen entstehen bekanntlich unter dem Einflusse von Licht und Wärme aus den einzelnen chemischen Bestandtheilen, die sie theils aus der Luft, theils aus dem Boden entnehmen. Hierbei wird besonders Kohlensäure und Wasser in die Bestandtheile Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in der Weise zerlegt, dass Sauerstoff frei wird und Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem Reste von Sauerstoff gewisse Verbindungen eingehen. Wenn wir nun die so gebildeten Substanzen verbrennen oder in einen thierischen Organismus als Nahrung einführen, so bildet sich wieder Wasser, Kohlensäure und Asche (oder Unrath), aus welchen die Pflanzen entstanden sind, und aus welchen sie unter dem Einflusse der Sonnenwärme sich wieder aufbauen, um neuerdings wieder durch unsere Oefen und die thierischen Organismen vernichtet zu werden. Wir haben also hier einen vollständigen Kreisprocess, wobei die Bestandtheile der Pflanzen die Medien sind, welche beständig aus der Atmosphäre Wärme schöpfen und in unser Blut und in unsere Oefen, somit in weit höhere Temperaturen übertragen, ohne die geringste Arbeit zu beanspruchen."

Es lässt sich auf diese Auseinandersetzung erstens erwidern, dass nach dem, was von uns in der Anmerkung 31) zu den Vorlesungen [2]): Das Absorptionsspectrum des Chlorophylls und der Einfluss der Farbe des Lichtes auf das Wachsthum der Pflanzen, gesagt worden ist, es vorzugsweise die lebendige Kraft der rothen Strahlen zwischen den Fraunhofer'schen Linien B und C zu sein scheint, welche von dem Chlorophyll absorbirt wird und deren Umsetzung in Arbeit, durch Trennung chemisch gebundener Elemente, das Wachsthum der Pflanzen bedingt;

---

[1]) Kritische Darstellung des zweiten Satzes der mechanischen Wärmetheorie von Theodor Wand. Carl, Repertorium für Experimental-Physik, Bd. 4 (1868), S. 281 bis 322 und S. 369 bis 400. Die hier citirte Stelle befindet sich auf Seite 396 u. s. f.

[2]) Man sehe S. 127 bis 131 und ebenso die Anmerkung 30, S. 125.

das aber ist Wärme, welche einer sehr hohen Temperatur entspricht und nicht, wie Wand zu glauben scheint, Wärme, welche der Atmosphäre entnommen ist, also nicht Wärme, welche eine Temperatur von durchschnittlich 20° C. besitzen würde. Ausserdem aber muss, damit Pflanzen producirt werden können, fortwährend die gesammte Pflanze, abgesehen von ihren Absorptions- und Respirationsorganen, auf einer höheren Temperatur gehalten werden, und ebenso ihre gesammte Umgebung, die Atmosphäre und der Boden; alles dies aber geschieht wiederum durch die Sonnenwärme, also durch Wärme, welche einer ungemein heissen Wärmequelle entsprungen ist. Allen Anzeichen nach besitzt die Sonne eine Temperatur, welche die höchsten Wärmegrade übersteigt, die wir auf der Erdoberfläche überhaupt zu erzeugen im Stande sind. Wenn diese Wärme, um Pflanzen hervorbringen zu können, zum Theil direct in chemische Arbeit umgesetzt wird, zum Theil sich in Wärme von wenigen Graden (Temperatur der Erdoberfläche und Atmosphäre) umsetzen muss, so haben wir es mit Vorgängen zu thun, die sicherlich vollkommen ausreichend sind, um späterhin die Production höherer Wärmegrade bei der Verbrennung von Organismen zu erklären.

Wenn also von den Pflanzen späterhin bei ihrer Verbrennung im Thierkörper oder im Ofen höhere Temperaturen producirt werden, als die, welche der Umgebung der Pflanzen entsprachen, so liegt darin in keiner Weise ein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Die gesammte Wärme, welche wieder gebildet wird, stammt ursprünglich ja aus der Sonne, der heissesten Wärmequelle, die uns überhaupt bekannt ist, und es gehen eine Menge von Vorgängen nebenher, welche einen Uebergang von Wärme höherer Temperatur in Wärme niedrigerer Temperatur darstellen. Da es sich hier übrigens um Wärmemengen handelt, deren Grössen meist noch gar nicht oder höchst unvollkommen bestimmt sind, und da selbst die Temperaturen, bei welchen die einzelnen Umwandlungen stattfinden, fast noch gar nicht bekannt sind, so ist dieses ungenügend erforschte Gebiet jedenfalls auch höchst ungeeignet dazu, den Ausgangspunkt für einen erfolgreichen Angriff gegen den zweiten Hauptsatz zu bilden.

C. Verallgemeinerung des zweiten Hauptsatzes.

1. Ueber den Weg, welcher bisher eingeschlagen worden ist, um die Richtigkeit des zweiten Hauptsatzes nachzuweisen.

Ehe wir dazu übergehen, die Grundlagen des Beweises des zweiten Hauptsatzes zu erweitern, ist es vielleicht nicht unnütz, einige Worte über den Gang hinzuzufügen, der uns zu der Erkenntniss geführt hat, dass wir es in dem Carnot-Clausius'schen Satze wirklich mit einem festen Grundpfeiler der mechanischen Wärmetheorie zu thun haben, auf den wir späterhin getrost weiter bauen können, ohne fürchten zu müssen, Theorie und Erfahrung mit einander in Widerspruch zu versetzen.

Der Beweis, den wir von diesem Satze gegeben haben, ist von den Begriffen, deren wir uns in den vorhergehenden Auseinandersetzungen bedient haben, vollkommen unabhängig; wir hätten also, wie dies andere Schriftsteller über die mechanische Wärmetheorie gethan haben, den Beweis des zweiten Hauptsatzes dem des Satzes von der Aequivalenz von Arbeit und Wärme unmittelbar folgen lassen können. Beide Beweise sind jedoch sehr verschiedenen Ideenkreisen entlehnt und es würde daher dem Leser nicht leicht werden, sofort nach Beschäftigung mit dem einen sich unmittelbar in den anderen vollständig hineinzuversetzen; ja es könnte sogar ein gewisses Misstrauen gegen eine Theorie Wurzel fassen, welche ihre Grundlagen in so verschiedenen Betrachtungsweisen suchen muss.

Es erschien daher wichtig, sich zunächst in einem speciellen Falle (dem der vollkommenen Gase) durch eine einfache Consequenz des ersten Hauptsatzes auf den neuen Satz führen zu lassen und dann erst durch besondere Betrachtungen nachzuweisen, dass dieser Satz nicht bloss für den hypothetischen Zustand vollkommener Gase gilt, sondern ganz allgemein richtig ist.

Für diesen zweiten Theil des Beweises mussten wir von dem Clausius'schen Grundsatze ausgehen:

Es kann nie Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen, ohne dass eine andere bleibende Veränderung, sei es in der Wärmevertheilung oder im Zustande der die Wärmeüberführung vermittelnden Stoffe, eintritt.

Unter der Voraussetzung, dass die Richtigkeit dieses Satzes zugegeben wird, konnte man den Beweis vollständig streng durchführen.

Hierauf haben wir uns damit beschäftigt, die verschiedenen Be-

denken, welche gegen die Richtigkeit dieses Grundsatzes erhoben worden sind, einzeln zu widerlegen.

Damit werden wohl auch die Zweifel fast aller Leser beseitigt sein. Um jedoch jeden Schein einer Unsicherheit zu vermeiden, wollen wir schliesslich noch die Arbeiten von Boltzmann und Clausius anführen, durch welche gezeigt worden ist, dass der zweite Hauptsatz in ähnlichem Zusammenhange mit mechanischen Sätzen steht, wie der erste Hauptsatz, der sich bekanntlich als ein einfacher Ausfluss des Theorems von der Gleichheit der Aenderung der kinetischen Energie und der gleichzeitig geleisteten Arbeit auffassen lässt.

Selbst von den entschiedensten Gegnern ist als stärkstes Argument gegen den zweiten Hauptsatz früher immer angeführt worden, dass derselbe nicht aus mechanischen Sätzen unter der einfachen Grundvoraussetzung der mechanischen Wärmetheorie gefolgert werden könne[1]), dass Wärme eine schwingende Bewegung der kleinsten Theile der Körper sei. Auch dieser Einwurf also ist durch diese neuen Arbeiten hinfällig geworden.

Ehe wir jedoch zu diesen Untersuchungen übergehen, welche ein nicht unbeträchtliches mathematisches Material zu ihrem Verständniss voraussetzen, wollen wir uns noch mit denjenigen Verallgemeinerungen des zweiten Satzes beschäftigen, die sich eng an die Entwickelungen der letzten Capitel anschliessen.

2. Erweiterung des zweiten Hauptsatzes auf den Fall, dass die in Arbeit umgesetzte Wärme nicht den Körpern entzogen worden ist, zwischen denen der Wärmeaustausch stattgefunden hat.

In der Form, in welcher wir den zweiten Hauptsatz ausgesprochen haben und in der sich derselbe aus unseren Auseinandersetzungen ergiebt, lässt sich derselbe nur auf eine sehr specielle Art von Kreisprocessen anwenden. In dem überaus einfachen Vorgang, welchen wir betrachtet haben, handelt es sich nur um drei Körper, von denen der eine Wärme abgiebt, der andere Wärme aufnimmt und der dritte zur Uebertragung der Wärme von dem ersten auf den zweiten Körper dient. Dabei wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass die Wärme, welche in Arbeit umgesetzt wird, von einem der beiden Körper herrühre, zwischen denen der Wärmeaustausch sich vollzog. Clausius hat sich bemüht, den Beweis des zweiten Hauptsatzes von diesen beschränkenden Bedingungen unabhängig zu machen, und es ist ihm gelungen, diesem überaus wich-

---

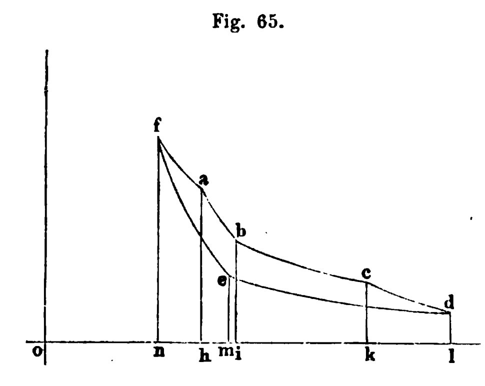
[1]) Man sehe z. B. Wand in der oben citirten Abhandlung in Carl's Repertorium für Experimentalphysik, Bd. IV, S. 313, Z. 11 v. u.

tigen Lehrsatze der mechanischen Wärmetheorie einen allgemeinen Ausdruck zu geben, welcher die Anwendbarkeit desselben beträchtlich vergrössert [1]). Der Grundsatz, auf welchem alle diese Betrachtungen ruhen, ist immer der nämliche:

Von einem kälteren Körper kann niemals Wärme auf einen heisseren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig irgend eine andere damit zusammenhängende Umwandlung stattfindet [2]).

Wir wollen uns auch hier zunächst wiederum des von Carnot ersonnenen und von Clapeyron graphisch dargestellten Hülfsmittels der Kreisprocesse bedienen, nur mit dem Unterschiede, dass wir ausser dem Körper, welcher den Kreisprocess durchläuft und den zwei Körpern, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, noch einen weiteren Körper von beliebiger Temperatur annehmen, welcher die in Arbeit verwandelte Wärme hergiebt. Da es sich zunächst nur um ein Beispiel handelt, so wollen wir als veränderlichen Körper einen solchen wählen, dessen Veränderungen nach möglichst einfachen Gesetzen geschehen. Dies ist bekanntlich besonders bei vollkommenen Gasen der Fall. Es ist leicht einzusehen, dass Alles, was hier beispielsweise von einem Gase gesagt ist, im Wesentlichen auch von jedem anderen Körper, dessen Zustand durch seine Temperatur und sein Volumen bestimmt ist, gesagt werden kann. Wir wollen also jetzt eine Quantität eines vollkommenen Gases betrachten. Temperatur und Volumen desselben mögen anfänglich t und v betragen. Das Volumen sei in der nebenstehenden Figur 65 durch die Abscisse oh und der diesem Volumen und der Temperatur t entsprechende Druck p, welchen das Gas ausübt, durch die Ordinate ha dargestellt. Mit diesem Gase werden der Reihe nach folgende Veränderungen vorgenommen:

Fig. 65.



1) Man bringt das Gas, dessen Temperatur t beträgt, in eine für Wärme undurchdringliche Hülle und lässt es sich in derselben ausdehnen. Die Abnahme des Druckes, welche durch das gleichzeitige Wachsen des Volumens und die Vermin-

---

[1]) Clausius, Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Abhandlungen. Bd. I, S. 127 bis S. 154.

[2]) Der folgende Absatz ist fast wörtlich der oben citirten Clausius'schen Abhandlung entnommen, S. 135, Zeile 7 v. o. bis S. 140.

derung der Temperatur herbeigeführt wird, wird durch die **adiabatische** Curve *ab* dargestellt. Die Temperatur in *b* soll nur noch t_1 betragen.

2) Hierauf setzt man das Gas mit einem Körper K_1 in Verbindung, dessen Temperatur t_1 beträgt, und lässt es sich weiter ausdehnen; alle während dieser Ausdehnung verwendete Wärme wird dem Gase alsdann durch den Körper K_1 wieder ersetzt. Es soll ferner vorausgesetzt werden, dass die Temperatur des Körpers K_1 durch diese Wärmeabgabe nicht merklich erniedrigt werde, entweder weil der Körper an sich zu gross ist, oder weil dessen Temperatur aus irgend einem anderen Grunde constant bleibt. Dann behält das Gas während der Ausdehnung diese constante Temperatur t_1, und die Druckabnahme erfolgt bekanntlich längs einer isothermischen Curve *bc*, die für Gase durch eine gleichseitige Hyperbel dargestellt wird. Die hierbei vom Gase aufgenommene und dem Körper K_1 entzogene Wärmemenge heisse Q_1.

3) Man trennt das Gas von dem Körper K_1 und lässt es, ohne dass es Wärme aufnehmen oder abgeben kann, sich noch weiter ausdehnen, bis seine Temperatur von t_1 auf t_2 gesunken ist. Die hierbei stattfindende Druckabnahme sei durch die Curve *cd* dargestellt, welche, ebenso wie *ab*, eine adiabatische ist.

4) Alsdann wird das Gas mit einem Körper K_2 von der constanten Temperatur t_2 in Verbindung gesetzt und zusammengedrückt; alle hierbei entstehende Wärme wird dem Körper K_2 mitgetheilt. Diese Zusammendrückung setzt man so lange fort, bis K_2 dieselbe Wärmemenge Q_1 empfangen hat, welche vorher von K_1 abgegeben wurde. Der Punkt, durch welchen der Zustand des Gases dargestellt wird, durchläuft hierbei das Stück *de* einer gleichseitigen Hyperbel.

5) Hierauf trennt man das Gas von dem Körper K_2 und drückt es, ohne dass es Wärme aufnehmen oder abgeben kann, zusammen, bis seine Temperatur von t_2 auf den ursprünglichen Werth t gestiegen ist. Die adiabatische Curve *ef* stellt das Gesetz der Druckänderung während dieses Vorganges dar. Das Volumen *on*, auf welches das Gas hierdurch gebracht wird, ist nothwendigerweise kleiner als das Anfangsvolumen *oh*. Denn wäre das nicht der Fall, so müsste (man sehe Fig. 66) der Punkt *f* auf der anderen Seite der durch *a* gezogenen isothermischen Curve, auf dem Theil der isothermischen Curve liegen, der in unserer Figur von *a* aus nach rechts hin gelegen ist, z. B. in *f'*. Dann müsste die Curve *ef'* nothwendigerweise eine der schon gezogenen Linien *ab* oder *bc* schneiden. Würde dann aber dieser Durchschnittspunkt *g* als Ausgangspunkt eines Kreisprocesses genommen und hielte man inne, wenn man wieder in dem Punkte angekommen wäre, so hätte man eine Arbeit geleistet, welche gleich dem Flächeninhalte der geschlossenen Curve des Kreisprocesses wäre und hätte doch keine Wärme dazu verbraucht, denn während des ganzen Kreisprocesses ist nur längs *bc* Wärme aufgenommen worden, und diese ist, unserer Voraussetzung gemäss, vollkommen

in dem vierten Abschnitte des Vorganges, längs *de* wieder abgegeben worden. Wenn wir annehmen:

$$on > oh,$$

so werden wir also zu einem Widerspruche mit dem ersten Hauptsatze geführt; dasselbe würde auch der Fall sein, wenn wir:

$$on = oh$$

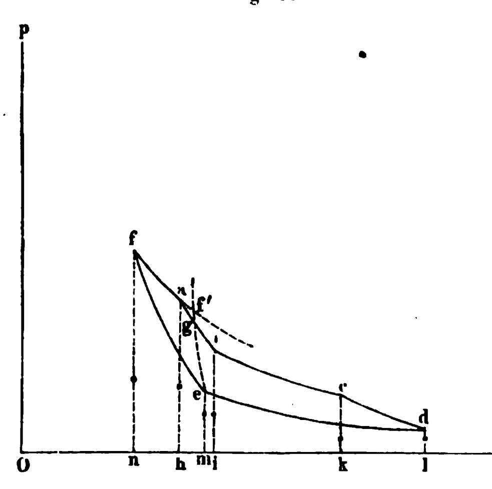
voraussetzten. Da diese beiden Fälle ausgeschlossen sind, so kann nur, wie vorher gesagt wurde,

$$on < oh$$

sein.

6) Man bringt das Gas mit einem dritten Körper K in Verbindung, dessen Temperatur unveränderlich und gleich t ist, und lässt das Gas sich bis zu seinem ursprünglichen Volumen oh ausdehnen, während K die verschwindende Wärme ersetzt. Die hierzu nöthige Wärmemenge heisse Q. Wenn das Gas mit der Temperatur t das Volumen oh erreicht, so muss es auch wieder den ursprünglichen Druck ausüben und die gleichseitige Hyperbel, welche die letzte Druckabnahme darstellt, muss daher gerade den Punkt a treffen.

Fig. 66.



Diese sechs Veränderungen bilden zusammen einen Kreisprocess, da das Gas sich am Schlusse des ganzen Vorganges wieder genau in seinem Anfangszustande befindet. Die drei Körper K, K_1 und K_2 dienen bei der ganzen Reihe von Vorgängen nur als Wärmequellen oder als Wärmereservoire. K hat die Wärmemenge Q, K_1 die Wärmenge Q_1 abgegeben und K_2 hat die Wärmemenge Q_1 aufgenommen. Man kann diese Thatsache auch in der Weise auffassen, dass man sagt: Die Wärmemenge Q_1 ist aus dem Körper K_1 in K_2 übergegangen, die Wärmemenge Q aber ist im Kreisprocesse verschwunden. Diese letzte Wärmemenge Q kann nach dem ersten Hauptsatze nur in Arbeit verwandelt sein. Dieselbe muss also das Aequivalent der geleisteten äusseren Arbeit sein, welche bekanntlich durch den Flächeninhalt der geschlossenen Figur $abcdef$ dargestellt wird. Bezeichnet man diesen mit L_n, so ist:

$$J \cdot Q = L_e.$$

Dieser eben beschriebene Kreisprocess kann auch in umgekehrter Richtung ausgeführt werden. Alsdann lässt man zuerst das Gas, während es mit dem Körper K in Berührung ist, sich längs af ausdehnen (man sehe Fig. 65), anstatt es wie vorher längs fa zu comprimiren; ebenso lässt man, genau unter denselben Umständen wie vorher, das Gas die Ausdehnungen fe und ed und die Zusammendrückungen dc, cb und ba erleiden. Hierbei werden offenbar von den Körpern K und K_1 die Wärmemengen Q und Q_1 aufgenommen und von K_2 wird die Wärmemenge Q_1 abgegeben. Während dies geschieht, ist von aussen eine Arbeitsmenge aufgenommen worden, welche dem Flächeninhalte des krummlinig begrenzten Polygons $afedcb$ gleich ist. Das Ergebniss dieser entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge ist, dass die Wärmemenge Q_1 von K_2 nach dem Körper K_1 übertragen und durch den Verbrauch der äusseren Arbeit eine Wärmemenge Q erzeugt worden ist, welche der Körper K aufgenommen hat.

3. Das Verhältniss der in einem solchen Kreisprocesse übergeführten zur verwandelten Wärme ist unabhängig von der Substanz.

Wir haben bei unseren Betrachtungen ein vollkommenes Gas als den Körper gewählt, welcher dem Kreisprocesse unterworfen wurde. Es ist jedoch schon früher erwähnt worden, dass wir jeden beliebigen Körper zu diesem Zwecke hätten verwenden können, wenn dieser Körper nur die Eigenschaft besitzt, dass alle angedeuteten Vorgänge umkehrbar sind. Es würde sich dadurch nichts als die Gestalt der Curven geändert haben, welche die Zustandsänderung des Körpers geometrisch darstellen. Das Resultat wäre aber immer das nämliche geblieben, die drei Körper K, K_1, K_2 sind die einzigen, welche Wärme abgeben oder gewinnen, und ausserdem empfängt der eine von den letzteren immer so viel, als der andere abgiebt.

Es lässt sich nun zeigen, dass für alle Körper, welche die Voraussetzung erfüllen, dass der Kreisprocess sich in dem einen Sinne sowohl, als in dem genau entgegengesetzten vollführen lässt, ein constantes Verhältniss zwischen der in Arbeit umgesetzten Wärmemenge Q und der von K_1 auf K_2 übertragenen Wärmemenge bestehen muss, welches von der Beschaffenheit des Körpers, welcher dem Kreisprocesse unterworfen wurde, unabhängig ist. Um diesen Beweis zu führen, wollen wir voraussetzen, dass man nach einander zwei verschiedene Körper A und B denselben Zustandsänderungen unterwerfe, welche vorher das vollkommene Gas erlitten hat, dass man aber zu Ausführung der Kreisprocesse sich beide Male derselben drei Körper K_1, K_2, K als Wärmequellen, respective als

Abkühlungsapparate bediene. Wir wollen annehmen, dass bei A die Ueberführung der Wärmemenge Q in Arbeit von einem Wärmeübergange der Wärmemenge Q_1 von K_1 auf K_2 begleitet sei und dass bei Vornahme derselben Umwandlung von Q in Arbeit mit Hülfe der Substanz B eine Wärmemenge Q'_1 von K_1 nach K_2 übertragen wird, und dass:

$$Q'_1 > Q_1$$

sei.

Kehren wir nun den mit B vorgenommenen Kreisprocess um, so wird nun nicht mehr die Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt, sondern es muss dann eine gleiche Arbeitsmenge in Wärme verwandelt und die hierdurch gewonnene Wärmemenge Q auf K abgesetzt werden. Denken wir uns nun die beiden Körper A und B mit einander verbunden, so kann man die Einrichtung so treffen, dass die von A gelieferte Arbeitsmenge L_e gerade von B aufgenommen und wieder in Wärme verwandelt wird, und dass die bei dem Kreisprocess mit A dem Körper K entzogene Wärmemenge Q durch den Kreisprocess mit B gerade dem Körper K wieder ersetzt wird. Dienen ausserdem die Körper K_1 und K_2 für beide Kreisprocesse gleichzeitig, so ergiebt sich, dass am Schlusse beide Körper A und B sich genau wieder in dem Anfangszustande befinden; die einzige Aenderung, welche der ganze Process hervorgebracht hat, ist die, dass mehr Wärme von K_2 nach K_1, als in umgekehrter Richtung übergeführt worden ist. Es hätte also eine Ueberführung der Wärmemenge $Q'_1 - Q$ von dem kälteren Körper K_2 auf den wärmeren K_1 stattgefunden, welche durch nichts compensirt wäre; das aber steht im Widerspruche mit dem Clausius'schen Grundsatze. Die von uns gestellte Voraussetzung:

$$Q'_1 > Q$$

muss demnach unrichtig sein.

In genau gleicher Weise könnte man, wenn man sich den mit A ausgeführten Kreisprocess umgekehrt denkt, zeigen, dass unmöglich:

$$Q'_1 < Q$$

sein kann. Da diese beiden anderen Fälle ausgeschlossen sind, bleibt nur die dritte Möglichkeit übrig:

$$Q'_1 = Q,$$

und das war es, was wir beweisen wollten.

4. Weitere Verallgemeinerung dieses Beweises.

Dieser Beweis ist einer beträchtlichen Verallgemeinerung fähig, denn man kann denselben auf jeden Kreisprocess anwenden, welcher folgenden drei Bedingungen genügt:

1) Alle Wärme, welche in Arbeit verwandelt wird, muss einem Körper entlehnt sein, dessen Temperatur t^0 beträgt.

2) Die gesammte übertragene Wärme muss von einem Körper herrühren, dessen Temperatur $t_1{}^0$ beträgt und auf einen Körper abgegeben werden, welcher t_2 Grade warm ist.

3) Müssen sich alle Wärmemengen, welche sonst von dem Körper, mit dem man den Kreisprocess vornimmt, aufgenommen oder abgegeben worden sind, vollkommen compensiren.

Die graphische Darstellung des Kreisprocesses (Fig. 65 oder Fig. 66) enthält demnach drei Stücke von isothermischen Curven, fa, bc, de, welche den Temperaturen t, t_1, t_2 entsprechen. Die beiden letzten dieser Curven, bc und de, müssen der Bedingung genügen, dass die auf ihnen ausgetauschten Wärmemengen einander gleich sind. Diese beiden Curven bc und de brauchen aber nicht gerade Isothermen zu sein, es wird vielmehr eine unendliche Anzahl von Curvenpaaren geben, welche denselben Zweck erfüllen können. Diese Linien müssen nur alle so beschaffen sein, dass jedem Element der einen ein Element der anderen entspricht, welches die Eigenschaft besitzt, dass die auf dem Elemente der ersten Linie entwickelte Wärme auf dem entsprechenden Elemente der anderen gerade bei derselben Temperatur wieder absorbirt wird, bei welcher dieselbe Wärmemenge auf dem Elemente der ersten Curve entwickelt worden war. Ist dies der Fall, so wird man immer mit Hülfe eines Regenerators im Stande sein, die längs der zweiten Curve abgegebene Wärmemenge aufzusammeln und dazu zu verwenden, die Zustandsänderung hervorzubringen, welche längs der ersten Curve stattfindet.

Bezeichnet man also mit Q die bei der Temperatur t in Arbeit verwandelte Wärmemenge, mit Q_1 die Wärmemenge, welche dem Körper, dessen Temperatur t_1 war, entzogen und auf den Körper, dessen Temperatur gleich t_2 ist, übertragen worden ist, so wird das Verhältniss $\frac{Q}{Q_1}$ lediglich von den drei Temperaturen t, t_1, t_2 abhängen können und man wird für jeden beliebigen Körper, welchen man dem Kreisprocesse unterworfen hat, dieselbe Gleichung [1]) haben:

$$\frac{Q}{Q_1} = \varphi\,(t, t_1, t_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

[1]) Hierin wird, wenn der Körper K mit K_1 identisch wird, $t = t_1$ sein. Handelt es sich aber um eine Umkehrung des beschriebenen Kreisprocesses, so kann der Wärme abgebende Körper K auch identisch mit K_2 und somit $t = t_2$ sein.

5. Analytische Darstellung des zweiten Hauptsatzes für den betrachteten Fall.

Es kommt nun darauf an, die Form der Function φ aufzusuchen. Zu diesem Zwecke untersuchen wir zunächst einen anderen, ähnlichen Kreisprocess, für welchen die Temperaturen t_1 und t_2 dieselben bleiben. Für den Körper K, dessen Temperatur t war, wählen wir jedoch einen anderen K', dessen Temperatur t' betragen mag.

Alsdann wird die Uebertragung der Wärmemenge Q_1 von K_1 auf K_2 von der Umwandlung einer anderen Wärmemenge Q' in Arbeit begleitet sein, und man wird diesmal die Gleichung:

$$\frac{Q'}{Q_1} = \varphi\,(t', t_1, t_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

erhalten.

Durch Division der ersten Gleichung durch die letzte erhält man:

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{\varphi\,(t, t_1, t_2)}{\varphi\,(t', t_1, t_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

Setzt man nun voraus, dass der zweite Kreisprocess in umgekehrter Richtung ausgeführt werde, und dass die Körper K_1 und K_2 auch für diesen Process dienen, so wird die Wärmemenge Q_1 dem Körper K_2, dessen Temperatur t_2 beträgt, entzogen und auf den Körper K_1, dessen Temperatur t_1 ist, übertragen, gleichzeitig wird eine Arbeitsmenge L':

$$L' = J \,.\, Q' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

von aussen aufgenommen, consumirt und in die Wärmemenge Q' verwandelt. Diese Quantität Q' wird auf den Körper K' abgesetzt, der in diesem Falle als Abkühlungsapparat dient, die Temperatur von K' ist t'. Betrachten wir nun beide Kreisprocesse als zusammengehörig und nehmen wir an, dass der zweite, wie eben besprochen, in einem dem ersten entgegengesetzten Sinne verlaufe, so können wir die Sache auch so ansehen, als ob beide Kreisprocesse zusammen nur einen einzigen bildeten.

Die Wärme, welche im ersten Vorgange von K_1 nach K_2 geschafft worden ist, wird im zweiten genau wieder von K_2 nach K_1 zurückgebracht, das Endresultat des combinirten Kreisprocesses ist also, dass die Wärmemenge Q einem Körper, dessen Temperatur t ist, entzogen wurde, und dass eine Wärmemenge Q' entwickelt und an einen Abkühlungsapparat abgegeben worden ist, dessen Temperatur gleich t' ist.

Durch den combinirten Kreisprocess ist also nur eine Wärmemenge $Q - Q'$ in Arbeit verwandelt worden, und diese Wärmemenge rührt her von einem Körper, dessen Temperatur t beträgt; ausserdem ist die Wärmemenge Q' von einem Körper, dessen Temperatur t^0 beträgt, auf einen Körper übertragen worden, dessen Temperatur gleich t' ist. Es

hindert uns nichts auf diesen zusammengesetzten Kreisprocess die vorstehende Gleichung anzuwenden, da derselbe allen vorher angegebenen Bedingungen genügt; man kann daher die Relation aufstellen:

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \varphi\,(t, t, t') \quad \ldots \ldots \ldots \quad 5)$$

Eine Function $\varphi\,(t, t, t')$ ist aber nicht mehr eine Function von drei Variabeln, sondern nur von zwei Variabeln t und t', man kann daher für $\varphi\,(t, t, t')$ oder auch für:

$$\varphi\,(t, t, t') + 1$$

eine neue Function ψ einführen, welche nur t und t' enthält. Wir definiren also eine neue Function ψ durch die Gleichung:

$$\psi\,(t, t') = 1 + \varphi\,(t, t, t') \quad \ldots \ldots \quad 6)$$

Führt man dies ein, so ergiebt sich:

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \psi\,(t, t') - 1$$

oder:

$$\frac{Q}{Q'} - 1 = \psi\,(t, t') - 1,$$

woraus man erhält:

$$\frac{Q}{Q'} = \psi\,(t, t') \quad \ldots \ldots \ldots \quad 7)$$

Vergleicht man dies mit der früheren Gleichung 3) (Seite 399, Zeile 14 v. o.):

$$\frac{\varphi\,(t, t_1, t_2)}{\varphi\,(t', t_1, t_2)} = \frac{Q}{Q'} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

so folgt:

$$\frac{\varphi\,(t, t_1, t_2)}{\varphi\,(t', t_1, t_2)} = \psi\,(t, t')$$

oder:

$$\varphi\,(t, t_1, t_2) = \psi\,(t, t') \,.\, \varphi\,(t', t_1, t_2) \quad \ldots \ldots \quad 8)$$

Führt man für t' einen beliebigen numerischen, also constanten Werth a ein, so erkennt man, dass $\varphi\,(t, t_1, t_2)$, in welchem t' gar nicht vorkommt, das Product zweier Ausdrücke ist, von denen der eine nur mit t veränderlich und unabhängig von t_1 und t_2, der andere Ausdruck hingegen nur abhängig von t_1 und t_2 und vollkommen unabhängig von der Grösse t ist.

Führt man nun die Bezeichnungen:

$$\varphi\,(a, t_1, t_2) = F\,(t_1, t_2) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 9)$$

und:

$$\psi\,(t, a) = \frac{1}{f\,(t)} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 10)$$

ein, so erhält man:

$$\varphi(t, t_1, t_2) = \frac{F(t_1, t_2)}{f(t)} \quad \ldots\ldots \quad 11)$$

oder auch:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{F(t_1, t_2)}{f(t)} \quad \ldots\ldots \quad 12)$$

Wenn man diese Formel auf den zusammengesetzten Kreisprocess anwendet, für den:

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \varphi(t, t, t')$$

war, so hat man:

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \frac{F(t, t')}{f(t)}, \quad \ldots\ldots \quad 13)$$

da man auch hier mit φ die in Gleichung 11) angedeutete Zerlegung vornehmen kann. Betrachtet man aber ausserdem jeden der beiden mehrfach erwähnten Kreisprocesse einzeln, so erhält man für den ersten:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{F(t_1, t_2)}{f(t)}, \quad \ldots\ldots \quad 14)$$

für den zweiten:

$$\frac{Q'}{Q_1} = \frac{F(t_1, t_2)}{f(t')} \quad \ldots\ldots \quad 15)$$

Dividirt man aber nunmehr die obere dieser beiden Gleichungen durch die untere, so erhält man auf diese Weise einen neuen Ausdruck für $\frac{Q}{Q'}$, nämlich:

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{f(t')}{f(t)}$$

und aus diesem ergiebt sich:

$$\frac{Q - Q'}{Q'} = \frac{f(t') - f(t)}{f(t)} \quad \ldots\ldots \quad 16)$$

Wenn man endlich diesen für $\frac{Q - Q'}{Q'}$ gefundenen Werth mit dem früher in Gleichung 13) erhaltenen vergleicht, so findet man:

$$\frac{F(t, t')}{f(t)} = \frac{f(t') - f(t)}{f(t)}$$

oder einfacher:

$$F(t, t') = f(t') - f(t) \quad \ldots\ldots \quad 17)$$

Durch diese Relation aber ist die Function F bestimmt, und man erhält für den gesuchten Quotienten:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{F(t_1, t_2)}{f(t)}$$

endlich die einfache Form:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{f(t_2) - f(t_1)}{f(t)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

Das Verhältniss der Grössen Q und Q_1 ist nunmehr in eine Form gebracht worden, in welcher dasselbe nur in sehr einfacher Weise von einer einzigen Temperaturfunction f abhängt.

Die vorstehende Gleichung kann in eine andere Form gebracht werden, in welcher das Resultat, welches in ihr erhalten ist, einen wichtigen Satz darstellt.

Man kann dieselbe schreiben:

$$Q \cdot f(t) - Q_1 \cdot f(t_2) + Q_1 \cdot f(t_1) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad 19)$$

Der Ausdruck $Q \cdot f(t)$ ist das Product von $f(t)$ mit der Wärmemenge, welche eine äussere Wärmequelle dem Körper, welcher dem Kreisprocesse unterworfen wird, bei der Temperatur t mittheilt. $Q_1 \cdot f(t_1)$ ist das Product der Function $f(t_1)$ mit der Wärmemenge, welche bei der Temperatur t_1 von aussen an den betreffenden Körper abgegeben worden ist. Die Grösse — $Q_1 \cdot f(t_2)$ ist das Product von $f(t_2)$ mit Q_1, das ist mit der Wärmemenge, welche der Körper bei der Temperatur t_2 an einen anderen Körper abgegeben hat; diese abgegebene Wärmemenge ist dabei mit dem Minuszeichen in Rechnung gezogen worden. Betrachtet man nun alle diese Wärmemengen als vom Körper aufgenommen, und zwar alle absorbirten Wärmequantitäten als mit dem Zeichen + aufgenommen, alle abgegebenen Wärmegrössen als mit dem Zeichen — aufgenommen, so kann man das Resultat der vorigen Rechnung auch in der Weise aussprechen, dass man sagt: Die Summe der Producte, welche entstehen, wenn man jede von den drei im Kreisprocesse vom Körper aufgenommenen Wärmemengen mit dem ihr entsprechenden Werth der Function f multiplicirt, ist gleich Null.

In anderen Worten: es giebt eine Function der Temperatur, welche die Eigenschaft besitzt, dass die Producte ihres Werthes für jeden der drei Zustände, in welchen der Körper Wärme aufnimmt, mit der aufgenommenen Wärmemenge eine Summe geben, deren Werth für einen umkehrbaren Kreisprocess gleich Null ist.

Die Form dieser Temperaturfunction f ist längere Zeit unbekannt geblieben; dieselbe führt, nach dem Forscher, durch dessen Betrachtungen sie zuerst in die Wissenschaft eingeführt worden ist, den Namen Carnot'sche Function.

Höchst wahrscheinlich ist Joule der erste gewesen, welcher die richtige Form dieser Function vermuthete.

Bestimmt erkannt wurde die Form dieser Temperaturfunction wohl

am frühesten von Helmholtz [1]), als derselbe eine Gleichung, welche von Clapeyron aufgestellt worden war, mit einer Formel verglich, welche Holtzmann [2]) entwickelt hatte.

Thomson und Joule [3]) bewiesen aus ihren Versuchen über die Wärmeerscheinungen bewegter Gase, dass diese Carnot'sche Function f entweder selbst der reciproke Werth der absoluten Temperatur sei, oder dass sie wenigstens selbst innerhalb weitester Temperaturgrenzen ungemein wenig von diesem Werthe verschieden sein könne. Rechnungen ähnlicher Art hatte übrigens früher auch schon Clapeyron [4]) angestellt.

Die einfache Betrachtung eines schon früher von uns behandelten speciellen Falles wird uns unzweideutig zeigen, dass:

$$f(t) = \frac{1}{\alpha + t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 20)$$

der reciproke Werth der absoluten Temperatur ist. Wir schlagen dabei den Weg ein, den Clausius [5]) gewählt hat, um schon vor Thomson und Joule jeden Zweifel über die Form der Carnot'schen Temperaturfunction zu heben.

6. Die Ermittelung des Werthes der Carnot'schen Function.

Wir haben oben im 3. Capitel gesehen, dass für alle Körper, welche den auf Seite 398 unter 1 bis 3 genannten Bedingungen genügen, das Verhältniss $\frac{Q}{Q'}$ denselben Werth haben muss, wenn die Temperaturen t, t_1 und t_2 dieselben sind. Die Function f muss also für alle Körper dieselbe sein. Es ist nun aber sehr leicht, die Gestalt dieser Function für vollkommene Gase zu ermitteln.

Wir erinnern, um nicht weitläufige Rechnungen, welche schon früher ausgeführt worden sind, wiederholen zu müssen, an den Carnot'schen Kreisprocess (Abschnitt III, D, 4, S. 320) und dessen Anwendung auf vollkommene Gase. Bekanntlich besteht die graphische Darstellung dieses Kreisprocesses aus zwei Bogenstücken isothermischer Curven und aus zwei Bögen, welche adiabatischen Linien angehören. Es geht, wie

---

[1]) Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft, 1847, S. 36.

[2]) Holtzmann, Ueber die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe, Mannheim 1845.

[3]) Thomson und Joule, On the thermal effects of fluids in motion, Abth. II, Sect. III, Evaluation of Carnot's Function. Phil. Transact. Bd. 144 (1854), S. 347 bis 353. Die Carnot'sche Function ist eigentlich $\frac{J}{T}$; Thomson und Andere pflegten dieselbe durch μ zu bezeichnen.

[4]) Clapeyron, Ueber die bewegende Kraft der Wärme. Journal de l'école polytechnique, Bd. 14, S. 170 (1834) und Pogg. Ann. Bd. 49, S. 446.

[5]) Clausius, Ueber die bewegende Kraft der Wärme, 1850, Abhandlungen, Bd. I, S. 56 und 57.

schon früher erwähnt wurde (man sehe die Anmerkung am Schlusse der Seite 398), der vorhin von uns behandelte Kreisprocess mit drei Körpern in den Carnot'schen über, wenn man für K und K_1 einen und denselben Körper wählt; damit wird auch:

$$t = t_1$$

und die zuletzt aufgestellte Gleichung 19) nimmt die Form an:

$$(Q + Q_1) \cdot f(t_1) - Q_1 \cdot f(t_2) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 20)$$

Wir wissen aber nun von früher, dass in einem Carnot'schen Kreisprocesse zwischen der gesammten bei einer Temperatur t_1 von der Wärmequelle K_1 entlehnten Wärmemenge $Q + Q_1$ und der bei der Temperatur t_2 auf K_2 abgegebenen Wärmemenge Q_1 das Verhältniss besteht:

$$\frac{Q + Q_1}{Q_1} = \frac{1 + \alpha \, . \, t_1}{1 + \alpha \, . \, t_2} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t_1}{\frac{1}{\alpha} + t_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad . \quad . \quad . \quad 21)$$

Hierbei bezeichnet bekanntlich T die absolute Temperatur, d. h. die Temperatur gezählt an einem mit einem vollkommenen Gase gefüllten Luftthermometer, dessen Nullpunkt bei $-\frac{1}{\alpha}$ Grade der hunderttheiligen Scala liegen würde.

Diese Gleichung kann man auch in der Form:

$$\frac{Q + Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 22)$$

schreiben. Vergleicht man dies Resultat mit der Gleichung 20), so ergiebt sich:

$$f(t) = \frac{B}{T}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 23)$$

worin B eine willkürliche Constante ist. Da B bei allen Rechnungen, welche man anstellt, ausser Betracht bleibt, so hat man gewöhnlich einfach:

$$f(t) = \frac{1}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 24)$$

gesetzt, und daher kommt es, dass man gewöhnlich sagt:

Die Carnot'sche Function ist der reciproke Werth der absoluten Temperatur.

Führt man den nunmehr bestimmten Werth der Function f ein, so nimmt die Gleichung 19) die bemerkenswerthe Gestalt an [1]):

$$\frac{Q}{T_1} + \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 25)$$

---

[1]) Man vergleiche Vorlesung II, S. 48 und Anmerkung zu den Vorles. S. 136 u. s. f.

7. Aequivalenz der Verwandlungen; Verwandlungswerth.

Clausius gelangte auf etwas abweichendem Wege zu denselben Gleichungen und wurde hierbei auch auf eine andere Interpretation der Resultate geführt. In dem von uns (in 2) betrachteten Kreisprocesse findet die Erzeugung der Arbeitsmenge L auf Kosten der Wärmemenge Q statt, welche dem Körper K entzogen wird, gleichzeitig wurde die Wärmemenge Q_1 dem Körper K_1 entzogen und auf den Körper K_2 übertragen; diese beiden gleichzeitigen Vorgänge sind durch sehr nahe Beziehungen mit einander verknüpft. Ist die Wärmemenge Q_1 von K_1 auf den Körper K_2 übergegangen, so kann man sie wieder nach K_1 zurückschaffen, wenn man dafür die Wärmemenge Q von der Temperatur t des Körpers K aus Arbeit entstehen lässt. Die Hervorrufung des einen Vorganges zieht nothwendiger Weise den anderen nach sich, und die Grösse des einen bestimmt die des anderen. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse betrachtet Clausius diese beiden Vorgänge: die Verwandlung der Wärmemenge Q in Arbeit und die Umsetzung der Wärmemenge Q_1, welche die Temperatur t_1 besitzt, in eine gleichgrosse Wärmemenge, welche die Temperatur t_2 besitzt, als zwei „äquivalente Umwandlungen“. Hierbei drückt das Wort „äquivalent“ nicht unmittelbar aus, dass man den einen dieser Vorgänge für den anderen setzen könnte, wie dies dem gewöhnlichen Sprachgebrauche entsprechen würde, sondern es soll hier damit ausgedrückt werden, dass zwischen beiden ein nothwendiger und constanter Zusammenhang besteht. Nachdem Clausius den Ausdruck „äquivalente Verwandlung“ in dem oben angegebenen Sinne definirt hat, sucht er das Gesetz auf, nach welchem man Verwandlungen als solche mathematische Grössen darstellen kann, dass dieselben äquivalent sind, wenn ihre Werthe einander gleich sind. Er gelangt alsdann zu derselben Gleichung, welche wir vorher gefunden haben:

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{. . . . . } 25)$$

Hierin stellt $\frac{Q}{T}$ den Aequivalenzwerth der ersten Verwandlung oder den Verwandlungswerth der Wärmemenge Q und $\frac{Q_1}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$ den der zweiten dar.

Man kann alsdann mit Clausius sagen:

Der Aequivalenzwerth der Verwandlung von Wärme in Arbeit oder der Verwandlungswerth, welcher der Umsetzung der Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit entspricht, ist gleich dem Verhältniss $\frac{Q}{T}$ zwischen der verwendeten Wärmemenge und der absoluten Temperatur der Quelle, welche dieselbe geliefert hat.

Der Aequivalenzwerth des Ueberganges der Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_1 in eine gleichgrosse Wärmemenge, deren Temperatur T_2, oder der Verwandlungswerth der Wärme Q_1 beim Uebergange von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 ist gleich der Differenz der Ausdrücke, welche die Aequivalenzwerthe der Umsetzung der Wärme in Arbeit für zwei Wärmequellen darstellen, welche die Temperaturen der Körper besitzen, zwischen denen sich die Ueberführung vollzieht, ist also: $\frac{Q_1}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$.

Wir werden Clausius nicht in den Betrachtungen folgen, durch welche er zur Schlussgleichung gelangt, sondern werden hier einen einfacheren Weg einschlagen, der uns unmittelbar zu dem allgemeinen Ausdrucke des zweiten Hauptsatzes führen soll.

Vorher werden wir jedoch einige allgemeine Eigenschaften der thermischen, besonders der adiabatischen Curven entwickeln, die wir schon in dem speciellen Falle der Gase bewiesen haben.

Man hätte diese Eigenschaften wohl auch schon früher entwickeln können; die Anwendung, welche wir jedoch unmittelbar hinterher davon machen werden, mag es statthaft erscheinen lassen, diese Untersuchungen an diesem Platze einzuschalten.

8. Von den thermischen Curven und ihrer Anwendung zu graphischen Darstellungen.

Es sind besonders zwei Arten von Wärmecurven, die häufig bei Betrachtung von Kreisprocessen in Anwendung kommen, es sind dies die adiabatischen und isothermischen Curven; gelegentlich werden auch noch die von Cazin[1]) eingeführten isodynamischen Linien zu erwähnen sein.

Obgleich wir von den beiden ersten Curvengattungen schon mehrfach Gebrauch gemacht haben, wollen wir, der Vollständigkeit wegen, die Definitionen sämmtlicher thermischer Linien hier noch einmal zusammenstellen:

1) Die adiabatischen Linien stellen den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen dar, wenn sich der Zustand eines Körpers ändert, ohne dass demselben Wärme von aussen zugeführt, oder dass Wärme von ihm an äussere Körper abgegeben wird.

2) Die isothermischen Linien sind diejenigen Curven, welche die Beziehung zwischen Druck und Volumen ausdrücken, wenn sich der Zustand eines Körpers bei constanter Temperatur ändert.

3) Die isodynamischen Linien stellen graphisch den Zusammenhang zwischen Volumen und Druck eines Körpers dar, wenn sich der

---

[1]) Cazin, Théorie élémentaire des machines à air chaud, Versailles 1865, S. 57.

Zustand des Körpers in der Weise ändert, dass die innere Energie desselben bei dieser Zustandsänderung constant bleibt.

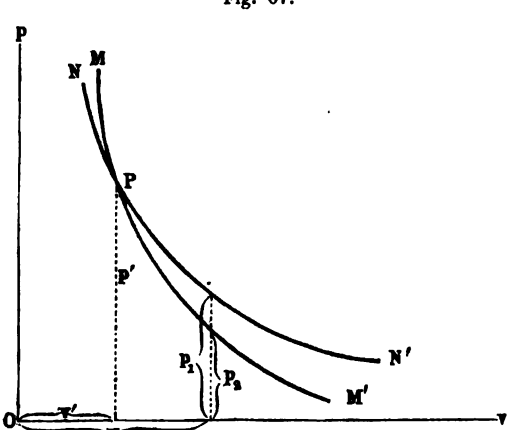
Für vollkommene Gase ist die Gestalt dieser Curven bekannt. Die isothermischen und isodynamischen Linien sind bei vollkommenen Gasen identisch, da die innere Energie eines vollkommenen Gases (man sehe Abschnitt III, A, 3, S. 238) lediglich von der Temperatur abhängig ist. Beide sind in diesem Falle, wie schon mehrfach erwähnt worden ist[1]), gleichseitige Hyperbeln.

Bei allen anderen Körpern sind die isothermischen und isodynamischen Curven von einander verschieden, wir werden über die Gestalt derselben bei unvollkommenen Gasen und bei Dämpfen späterhin noch Näheres mittheilen. Für andere Körper sind die Gestalten zur Zeit fast noch ganz unbekannt.

Die adiabatischen Curven der vollkommenen Gase nähern sich zwar ebenfalls, wie die isodynamischen und isothermischen Linien, der Druck- und Volumenaxe asymptotisch.

Die adiabatische Curve nähert sich jedoch, wenn man von einem gemeinschaftlichen Punkte beider ausgeht, rascher der Volumenaxe, als die isothermische Linie. Sind z. B. v', p' die Coordinaten eines gemeinschaftlichen Punktes P (man sehe Fig. 67) der adiabatischen Curve MM'

Fig. 67.



und der isothermischen Curve NN' eines Gases, und betrachtet man ein Volumen

$$v > v',$$

so muss, wenn p_1 den zugehörigen Druck auf der isothermischen NN', p_2 den zu v gehörigen Druck auf der adiabatischen Curve MM' bezeichnet:

1) Man sehe auch die Bemerkungen über die thermischen Curven (Abschnitt IV, A, 2, S. 360).

$$v \cdot p_1 = v' \cdot p'$$

und:

$$v^{\varkappa} \cdot p_2 = v'^{\varkappa} \cdot p'$$

sein.

Durch Division ergiebt sich sofort:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v^{\varkappa}}{v} \cdot \frac{v'}{v'^{\varkappa}} = \left(\frac{v}{v'}\right)^{\varkappa - 1}.$$

Da nun $\varkappa$ grösser als 1 und v grösser als v' ist, so folgt unmittelbar, dass:

$$p_1 > p_2$$

ist.

Die isodynamischen Curven werden sich meist weniger rasch der Abscissenaxe nähern, als eine adiabatische Curve, welche mit der isodynamischen Linie derselben Substanz einen Punkt gemein hat. Denn bei einer adiabatischen Curve muss, da längs derselben der Substanz keine Wärme zugeführt wird, die gesammte Arbeitsleistung auf Kosten der inneren Energie stattfinden. In Folge dessen muss die lebendige Kraft der Moleküle, das ist die Temperatur, und somit auch der Druck längs einer adiabatischen Curve im Allgemeinen rascher abnehmen, als längs einer isodynamischen, denn bei Zustandsänderungen längs der letzteren wird doch noch immer soviel Wärme zugeführt, dass die innere Energie constant bleibt. Es giebt hiervon jedoch auch Ausnahmen, von denen wir später einige besprechen werden.

Wir wollen uns auf Betrachtung der Gestalten der Curven im Allgemeinen jedoch hier nicht weiter einlassen, sondern wollen einige wichtige Eigenschaften der adiabatischen Curven hier anführen und auf einige graphische Darstellungsweisen aufmerksam machen, die sich unmittelbar daran anschliessen.

a) Die Betrachtung der adiabatischen Curven gestattet darüber zu entscheiden, ob eine unendlich kleine Zustandsänderung eines Körpers, welche durch ein Stück einer beliebig krummen Linie dargestellt wird, von einer Absorption oder Entwickelung von Wärme begleitet wird.

Diese Behauptung setzt voraus, dass man weiss, ob der Körper sich bei Erhöhung seiner Temperatur ausdehnt oder sich zusammenzieht. Wir wollen einmal annehmen, er dehne sich aus und RS (Fig. 68) stelle eine beliebige, unendlich kleine Zustandsänderung dar. Zieht man durch R die adiabatische Curve MM' und findet, dass das Element RS oberhalb dieser Curve liegt, so muss man dem Körper von R bis S Wärme zuführen. Ziehen wir nämlich durch S eine Parallele SP zur Abscissenaxe, so wird man die betrachtete Zustandsänderung durch die Zustandsänderung RPS ersetzen können, denn die Endzustände beider Vorgänge sind die nämlichen und die in beiden Fällen geleisteten Arbeiten weichen von einander nur um eine Grösse ab,

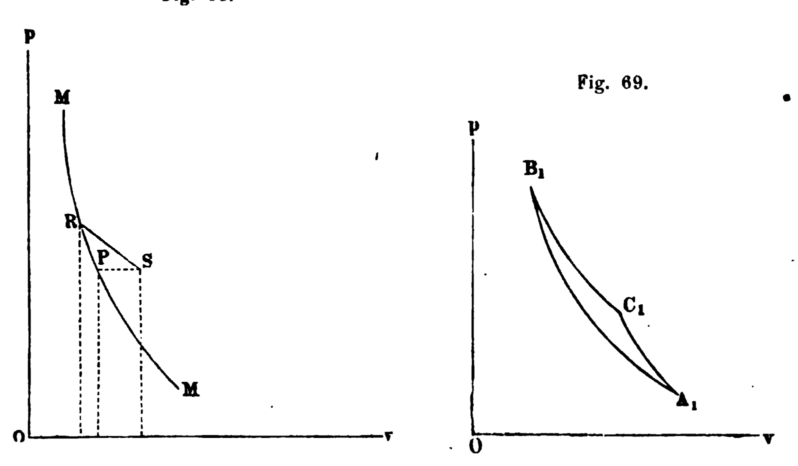
welche gleich dem Flächenstücke PRS, d. h. unendlich klein zweiter Ordnung ist.

Die Wärmemenge jedoch, welche nöthig ist, um die Zustandsänderungen RP und PS hervorzubringen, lässt sich leicht bestimmen; zwischen P und R findet kein Wärmeaustausch statt; von P bis S dehnt sich der Körper bei constantem Drucke aus und absorbirt demnach Wärme, wenn die Ausdehnung überhaupt von einer Absorption von Wärme begleitet ist [1]).

Die Schlussfolgerung würde gerade die entgegengesetzte sein müssen, wenn das betrachtete Element RS unterhalb der adiabatischen Curve gelegen hätte. In ganz ähnlicher Weise würde man auch zu verfahren haben, wenn sich der betrachtete Körper beim Erwärmen zusammenzieht.

Fig. 68.

Fig. 69.



b) Zwei adiabatische Curven können sich nicht schneiden.

Bei den Gasen ergiebt sich dieser Satz unmittelbar aus den Gleichungen, welche in diesem Falle die adiabatischen Curven repräsentiren; man kann denselben jedoch mit Hülfe einer Betrachtung ganz allgemein nachweisen, welche vollkommen mit dem Nachweise des zweiten Hauptsatzes für den einfachsten Fall übereinstimmt.

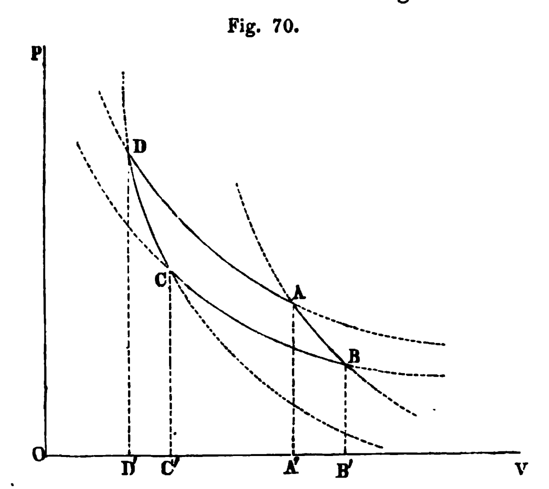
In Figur 69 sollen $B_1 A_1$ und $C_1 A_1$ zwei adiabatische Curven darstellen, welche einen gemeinschaftlichen Punkt A_1 besitzen. Wir ziehen ausserdem die isothermische Linie $B_1 C_1$, welche der Temperatur t_1 entspricht und betrachten den Kreisprocess $A_1 B_1 C_1 A_1$. Von B_1 bis C_1 nimmt der Körper eine bestimmte Wärmemenge Q von aussen auf, welche vollständig aufgewendet wird, um äussere Arbeit zu leisten, hier-

[1]) Wasser zwischen 0 und 4⁰ und Kautschuk würden zwei Beispiele sein, bei denen das Gegentheil stattfinden müsste.

von wird jedoch längs des Weges $C_1 A_1 B_1$ nichts wieder abgegeben, da dieser Weg nur aus adiabatischen Curven besteht, auf welchen weder Wärme zu- noch abgeführt wird. Die auf diese Weise geleistete Arbeit ist gleich der Fläche $B_1 C_1 A_1$.

Wir wählen als Körper, mit dem ein solcher Versuch ausgeführt wird, ein vollkommenes Gas und betrachten zuvor einen Carnot'schen Kreisprocess, welcher von zwei Isothermen DA und CB (Fig. 70) und von zwei adiabatischen Curven DC und AB begrenzt wird. Die Tem-

Fig. 70.



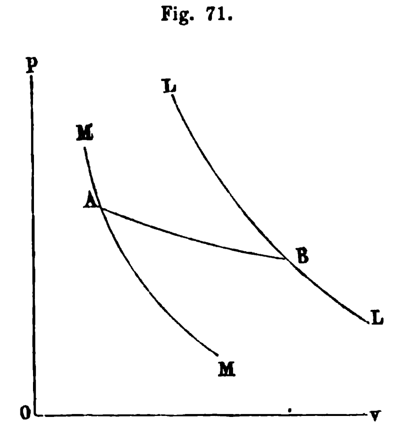
peratur der Isotherme DA mag t_1 und die von BC t_2 betragen, und es mag t_2 die tiefste Temperatur sein, welche im Kreisprocesse vorkommt; ausserdem sollen die beiden adiabatischen Curven DC und AB in Fig. 70 keinen gemeinschaftlichen Punkt besitzen; wir setzen ausserdem voraus, dass die Fläche $ABCD$ (Fig. 70) dem Flächeninhalte des Kreisprocesses $A_1 B_1 C_1$ (Fig. 69) gleich sei. In der Reihenfolge von Operationen, welche den Carnot'schen Kreisprocess bildet, wird auf dem Wege von D bis A (Fig. 70) einem Körper, dessen Temperatur t_1 beträgt, eine Wärmemenge $Q + Q'$ entnommen; während der Zustandsänderung längs BC wird die Wärmemenge Q' an einen Körper abgegeben, dessen Temperatur t_2 ist; in dem vollständigen Kreisprocesse wird die Wärmemenge Q in Arbeit umgesetzt. Man kann jedoch diese Vorgänge auch in einem entgegengesetzten Sinne und in entgegengesetzter Reihenfolge vornehmen und zu dem Zwecke die Arbeitsgrösse $J \cdot Q$ aufwenden, welche man durch die Vollführung des ersten Kreisprocesses $A_1 B_1 C_1$ gewonnen hat. Nachdem beide Kreisprocesse in der angedeuteten Weise durchlaufen worden, sind beide Körper vollkommen in den Anfangszustand zurückgekommen. Das bleibende Resultat wäre, dass eine Wärmemenge Q' von einem Körper, dessen Temperatur t_2 ist, entnommen worden und auf einen anderen Körper, dessen Temperatur höher

und zwar gleich t_1 ist, übertragen worden wäre. Das aber ist nicht möglich. Unsere Annahme ist mithin nicht zulässig, und die beiden betrachteten adiabatischen Curven können keinen gemeinschaftlichen Punkt besitzen.

Diese Bemerkung, die man vielfach nicht genügend betont, ist wichtig, um jede Schwierigkeit zu beseitigen. Hieraus folgt unmittelbar, da jedem Fortschreiten auf einer adiabatischen Curve in der Richtung der Volumenaxe eine immer grössere Entziehung von Wärme entspricht, dass alle adiabatischen Curven sich immer mehr der Isotherme des absoluten Nullpunktes asymptotisch nähern müssen. Wenn aber ein Körper absolut kalt ist, so sind seine Moleküle in absoluter Ruhe, sein Druck p wird gleich Null sein. Man kann daher, wie schon Rankine zuerst vermuthet hat, annehmen, dass sich alle adiabatischen Curven asymptotisch der Abscissenaxe nähern.

c) Wir fügen endlich hinzu, dass jede Zustandsänderung, welche durch eine Linie AB (Fig. 71) dargestellt wird, die sich von einer adiabatischen Curve zu einer anderen erstreckt, nothwendig von einem Wärmeaustausch mit äusseren Körpern begleitet ist. Wählt man eine beliebige adiabatische Curve MM als Ausgangspunkt, so kann man jede andere durch die Wärmemenge definiren, welche nothwendig ist um den Punkt, welcher den Zustand des Körpers darstellt, längs einer bestimmten Curve, z. B. längs einer isothermischen Linie, von der als Ausgang gewählten MM auf die adiabatische Curve LL überzuführen [1]).

Fig. 71.



Einen wichtigen Satz über die adiabatischen Curven hat Rankine [2]) zuerst aufgestellt. Wir wollen denselben in Kürze mit aufnehmen; er lautet:

d) Wenn ein Körper von einem gegebenen Zustande, welcher durch die Coordinaten v_1 und p_1 bestimmt ist, durch beliebige Zwischenzustände längs der Curve ACB (siehe Fig. 72 a. f. S.) in einen anderen Zustand B übergeht, so wird die ge-

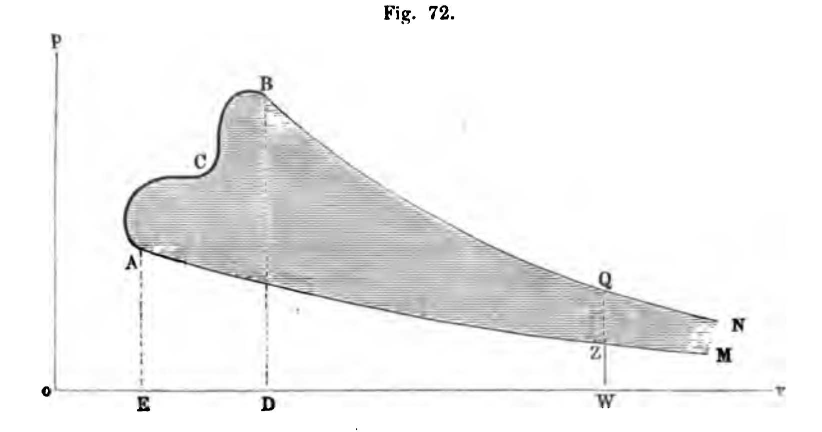
[1]) Man sehe auch §. 11 dieser Abtheilung.

[2]) Rankine, On the geometrical representation of the expansive action of heat and the theory of thermo-dynamic engines, Phil. Transact., Bd. 144 (1854), S. 119 und On steame engine and other prime movers, 2. Aufl., S. 303.

leistete äussere Arbeit durch die Fläche dargestellt, welche zwischen der Curve ACB und den beiden längs der Volumenaxe ins Unendliche verlängerten adiabatischen Curven liegt, welche durch die beiden Punkte A und B gezogen werden können.

Dieser Satz lässt sich leicht erweisen. Nachdem der Körper den Zustand B erreicht hat, lassen wir denselben sich ausdehnen, ohne ihm

Fig. 72.



von aussen Wärme zu- oder abzuführen, also längs der adiabatischen Curve BN, und zwar wollen wir dies zunächst fortsetzen bis der Punkt Q, also der Druck WQ und das Volumen OW erreicht worden sind. Dann wollen wir zunächst das Volumen OW constant erhalten und soviel Wärme entziehen, dass der Druck bis auf WZ fällt, bis zu einem Punkte Z, der auf der durch A gezogenen adiabatischen Curve AM liegt. Hierauf comprimiren wir den Körper wieder, ohne Wärme zu- oder nach aussen abzuführen, bis der Punkt A wieder erreicht ist. Dann stellt bekanntlich $ACBQZA$ die Wärmemenge dar, welche während des Processes verschwunden und in Arbeit umgesetzt worden ist. Da nun längs der beiden adiabatischen Curven weder Wärme zu- noch abgeführt worden ist, so ist die verschwundene Wärmemenge die Differenz der längs ACB absorbirten und längs QZ abgegebenen und abgeführten Wärmemenge. Je weiter nun die Punkte Q und Z hinausrücken, um so mehr wird sich die Grösse QZ verringern, die Fläche $ACBQZA$ wird sich um so mehr einem Grenzwerthe nähern müssen, und dieser Grenzwerth wird der des Minuenden der Differenz, also das Arbeitsäquivalent der in Arbeit oder äussere Energie umgesetzten Wärme sein.

Dieser Satz ist von Rankine zum Ausgangspunkte wichtiger Untersuchungen gemacht worden, und auch neuere Forscher haben sich desselben gelegentlich bei ihren Arbeiten bedient.

e) Für die graphische Darstellung der durch eine umkehrbare Zustandsänderung hervorgebrachten Aenderung ΔU der inneren Energie und der gleichzeitig von aussen zugeführten, in Arbeitsmaass gemessenen Wärme Q ist von Cazin [1]) eine Methode angegeben worden. Nehmen wir an, ein Körper ändere seinen Zustand derart, dass der diesen Zustand darstellende Punkt (man sehe Fig. 73) den Weg $ABCD$ durchläuft. Durch A legen wir die isodynamische Curve JJ_1 und durch den Punkt D die adiabatische

Fig. 73.

Curve MM_1, welche (man sehe den Anfang dieses Paragraphen S. 408, Z. 11 v. o.) die erstere in dem Punkte P schneiden mag. Wenn sich von D aus der Zustand des Körpers auf der adiabatischen Curve MM_1 weiter bis P geändert hätte, so würde die Fläche $DPP'D'$ die gleichzeitig auf Kosten der inneren Energie der Substanz geleistete äussere Arbeit graphisch darstellen. Diese Fläche repräsentirt alsdann gleichzeitig die Aenderung:

$$\Delta U = U_1 - U_2$$

der inneren Energie, welche der Körper erlitten hat, während sich sein Zustand längs der Curve $ABCD$ änderte.

Die äussere Energie ΔS, welche bei der Zustandsänderung des Körpers längs $ABCD$ entwickelt wird, findet bekanntlich in der (horizontal schraffirten) Fläche $ABCDD'A'A$ ihre bildliche Darstellung.

Ist nun während der Zustandsänderung $ABCD$ dem Körper die Wärmemenge Q von aussen mitgetheilt worden, so muss diese nach dem ersten Hauptsatze das Aequivalent der gleichzeitigen Aenderungen der inneren und äusseren Energie sein; es muss demnach die in Arbeitsmaass gemessene Wärmemenge $J \cdot Q$:

$$J \,.\, Q = \Delta U + \Delta S \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 26)$$

---

[1]) Cazin, Théorie élémentaire des machines à air chaud, Versailles 1865.

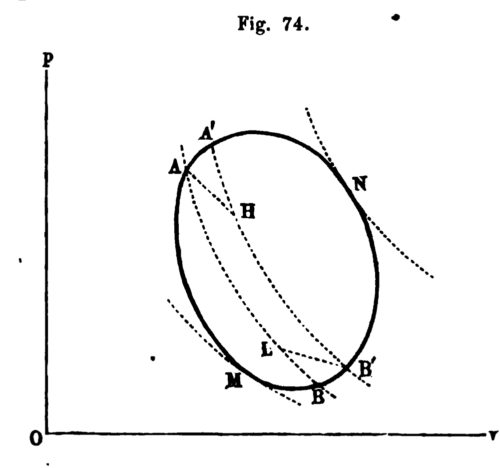
sein. Diese Quantität $J.Q$ wird also durch die Summe der beiden Flächen $ABCDD'A'$ und $DPP'D'$, oder durch die überhaupt schraffirte Fläche $ABCDPP'A'$ geometrisch dargestellt [1]).

9. Allgemeiner Ausdruck des zweiten Hauptsatzes für den Fall eines geschlossenen, umkehrbaren Kreisprocesses.

Wir wählen jetzt einen durch eine beliebige Linie bestimmten Kreisprocess und setzen voraus, dass die Reihe von Vorgängen, welche denselben bilden, in dem einen Sinne sowohl, als in entgegengesetzter Reihenfolge ausgeführt werden können, d. h. wir setzen voraus, dass der Kreisprocess ein umkehrbarer sei. Wir ziehen in der Bildebene eine Schaar unendlich benachbarter adiabatischen Curven und ersetzen den vorliegenden Kreisprocess durch eine unendliche Anzahl von elementaren Kreisprocessen. Jeder derselben wird durch zwei unendlich kleine Bögen, welche der ursprünglichen, geschlossenen Curve angehören, die den Kreisprocess darstellt, und durch zwei endliche Bögen begrenzt, die zu zwei benachbarten adiabatischen Linien gehören.

Wir betrachten nun einen beliebigen dieser elementaren Kreisprocesse, z. B. $AA'B'B$ (man sehe Fig. 74) und zerlegen diesen dadurch wiederum in drei andere, dass wir durch die Punkte A und B' die beiden Isothermen AH und $B'L$ ziehen. Auf diese Weise werden wir schliesslich auf die Betrachtung eines Carnot'schen Kreisprocesses $AHB'L$ geführt, der durch zwei unendlich kleine Bögen von Isothermen und von zwei endlichen Bogenstücken zweier unendlich benachbarten adiabatischen Linien begrenzt wird; ausserdem bleibt noch die Betrachtung zweier Kreisprocesse übrig, welche von lauter unendlich kleinen Bögen begrenzt werden, die also als unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung angesehen und vernachlässigt werden können, es sind dies: $AA'H$ und $B'BL$.

Fig. 74.



δQ sei die Wärmemenge, die man dem Körper bei der absoluten Temperatur T mittheilen muss, um die Zustandsänderung AH herbei-

[1]) Man sehe auch noch die graphische Darstellung der Grösse $\int \frac{Q}{T}$ in 11, S. 420.

zuführen; $\delta' Q$ soll die Wärmemenge sein, welche er in der Zustandsänderung $B'L$ bei der absoluten Temperatur T' abgiebt. Nach dem zweiten Hauptsatze in seiner einfachsten Form ist das Verhältniss zwischen der im Kreisprocesse $AHB'L$ in Arbeit verwandelten Wärme und der Wärmemenge, welche von der Temperatur T in die Temperatur T' übergegangen ist, gleich:

$$\frac{\delta Q - \delta' Q}{\delta' Q} = \frac{T - T'}{T'},$$

oder:

$$\frac{\delta Q}{\delta' Q} - 1 = \frac{T}{T'} - 1,$$

mithin:

$$\frac{\delta Q}{\delta' Q} = \frac{T}{T'}$$

oder:

$$\frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta' Q}{T'} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 27)$$

Bezeichnet nun $d\,Q$ die Wärmemenge, welche von dem Körper aufgenommen wird, wenn er auf der eigentlichen Curve vom Punkte A zum Punkte A' übergeht, so kann man behaupten, dass $d\,Q$ und $\delta\,Q$ höchstens um eine unendlich kleine Grösse zweiter Ordnung von einander verschieden sein können.

Betrachten wir nämlich den Kreisprocess $AA'H$, so finden wir, dass der Körper von A bis A' eine Wärmemenge absorbirt, welche gleich $d\,Q$ ist; von A' bis H nimmt er weder Wärme auf, noch giebt er Wärme an äussere Körper ab; von H bis A endlich giebt er eine Wärmemenge nach aussen ab, welche gleich $\delta\,Q$ ist. Der Unterschied der beiden Quantitäten $d\,Q$ und $\delta\,Q$ ist mithin gleich dem Quotienten aus der geleisteten äusseren Arbeit und dem mechanischen Aequivalent der Wärme. Die geleistete äussere Arbeit ist aber gleich der Fläche $AA'H$, und diese ist unendlich klein zweiter Ordnung. Die Differenz $d\,Q - \delta\,Q$ ist mithin unendlich klein zweiter Ordnung. Dasselbe findet bei der Differenz $d'Q$ und $\delta' Q$ statt, welche den unendlich kleinen Zustandsänderungen $B'B$ und $B'L$ entsprechen.

Vernachlässigt man also, wie es statthaft ist, die Grössen, welche unendlich klein zweiter Ordnung sind, so kann man schreiben:

$$\frac{d\,Q}{T} - \frac{d'Q}{T'} = 0$$

und wenn man die Summe aller ähnlichen Ausdrücke bildet, die man erhält, wenn man allmählich sämmtliche elementaren Kreisprocesse betrachtet, so entsteht:

$$\int \frac{d\,Q}{T} - \int \frac{d'Q}{T'} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 28)$$

Stellt man ferner fest, dass jede bei einer absoluten Temperatur T aufgenommene Wärmemenge dQ ein positives, dagegen jede abgegebene ein negatives Vorzeichen erhält, so ergiebt sich noch einfacher:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 29)$$

Diese Gleichung ist für den Fall eines umkehrbaren Kreisprocesses der allgemeinste Ausdruck des zweiten Hauptsatzes. Wir wollen dieselbe künftighin die Clausius'sche Gleichung nennen, da dieselbe zuerst von Rudolph Clausius [1]) aus dem zweiten Hauptsatze hergeleitet worden ist.

Man muss hinzufügen, dass diese Gleichung nicht auf alle Gattungen von Kreisprocessen anwendbar ist. Die Ableitung derselben, die wir eben gegeben haben, beruht auf der Betrachtung einer Reihe von Vorgängen, in denen der Körper, welcher dem Versuche unterworfen gedacht wurde, sich niemals mit anderen Körpern in Berührung befand, als mit solchen, welche eine mit der seinen unendlich benachbarte Temperatur besassen, und in denen der äussere Druck fortwährend nur unendlich wenig von dem Drucke abwich, welchen der Körper selbst ausübte.

Unter diesen Voraussetzungen ist der Kreisprocess immer vollkommen umkehrbar, denn eine unendlich kleine Aenderung in dem Temperaturzustande der äusseren Körper genügt, damit diejenigen, welche die Rolle von abkühlenden spielten, nunmehr als Quellen der Wärme dienen, und umgekehrt. In gleicher Weise genügt eine unendlich kleine Aenderung des äusseren Druckes, um ihn stärker oder schwächer als den Gegendruck des Körpers werden zu lassen und damit den Punkt, welcher den Zustand des Körpers darstellt, in dem einen oder in dem entgegengesetzten Sinne auf der Curve, welche seine Zustandsänderung darstellt, zu verschieben.

Es ereignet sich jedoch sehr häufig, dass diese Bedingungen der Umkehrbarkeit nicht erfüllt sind; in den thatsächlichen Verhältnissen praktischer Versuche ist dies sogar fast nie der Fall. Alsdann ist vorstehende Ableitung nicht mehr anwendbar. Wir wollen zusehen, was sich dann aus dem zweiten Hauptsatze ergiebt.

10. Nicht umkehrbare Kreisprocesse.

Die nicht umkehrbaren Kreisprocesse, in denen sich lediglich Wärmeerscheinungen und mechanische Vorgänge vollziehen (demnach ist z. B. auch der Fall ausgeschlossen, dass der betrachtete Körper durch einen ihn durchströmenden elektrischen Strom erwärmt werde), lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen:

[1]) Zuerst in der Abhandlung: „Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes etc. 1854." Clausius, Abhandlungen, Bd. 1, S. 147.

a) Der Körper, dessen Zustandsänderungen man betrachtet, nimmt Wärme von Körpern auf, deren Temperaturen von der seinen um endliche Grössen abweichen, oder wenn er Wärme an äussere Körper abgiebt, so ist die Temperatur dieser Abkühlungsapparate wesentlich niedriger als seine eigene. In diesen Fällen wird die Umkehrbarkeit nicht möglich sein.

b) Auch wenn der Körper Reibungen erleidet, welche eine Wärmeentwickelung veranlassen, ist die genau entgegengesetzte Operation nicht möglich.

c) Die dritte Gruppe umfasst die Zustandsänderungen, bei denen der Körper sich ausdehnt, ohne dass er gleichzeitig eine Menge äusserer Energie entwickelt, welche gerade gleich der Arbeit seiner elastischen Kräfte ist. Dies findet z. B. statt, wenn der Druck, den der Körper zu überwinden hat, wesentlich geringer als sein eigener Druck ist. Dann ist es nicht möglich, den betreffenden Körper durch einen genau entgegengesetzten Vorgang auf sein anfängliches Volumen zurückzuführen.

Der Dampf, welcher aus dem Kessel einer Hochdruckmaschine entweicht, die comprimirte Luft, welche in dem berühmten Joule'schen Experimente in einen leer gepumpten Recipienten einströmt, eine Feder, welche gespannt war und plötzlich losgelassen wird, bieten uns Beispiele dieser letzten und wichtigsten Gruppe. Wir wollen der Reihe nach sämmtliche aufgeführte Fälle untersuchen.

Bezeichnet man, wie immer, mit dQ die bei der absoluten Temperatur T vom Körper in jedem Augenblicke der Zustandsänderung aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge, wobei aber T dies Mal lediglich die Temperatur des Körpers, nicht die der äusseren Wärmequelle bezeichnen soll, so hat man noch immer:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Denn auf welche Weise auch die Wärme in den Körper gelangt oder von ihm abgegeben wird, so bleibt doch das Gesetz der Zustandsänderung dasselbe, wenn nur in jedem Momente die abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge dieselbe bleibt.

Setzt man jedoch in vorstehender Gleichung für T die Temperatur der äusseren Körper ein, die meist leicht zu erkennen ist, so ist die rechte Seite nicht mehr Null. Es ist leicht zu erkennen, dass dieselbe negativ werden muss.

Betrachtet man nämlich zunächst die positiven Glieder der unter dem Integralzeichen begriffenen unendlichen Summe, so erkennt man, dass, wenn in $\frac{dQ}{T}$ für T die höhere Temperatur $T + \theta$ der Wärmequelle gesetzt wird, mit der der Körper in Berührung war, der absolute Werth von $\frac{dQ}{T + \theta}$ geringer werden muss. Ersetzt man umgekehrt in

einem der negativen Glieder $-\frac{dQ'}{T'}$, das T' durch die niedrigere Temperatur $T' - \theta'$ des abkühlenden äusseren Körpers, so vermehrt man den absoluten Werth dieses Gliedes, denn es wird: $-\frac{dQ'}{T' - \theta'}$. Führt man also an Stelle der Eigentemperaturen des Körpers die Temperaturen der Wärmequelle und der abkühlenden Körper ein, so vermindert man die absoluten Werthe der positiven und vergrössert die absoluten Werthe der negativen Elemente, aus denen das Integral besteht. Berechnet man nun auf diese Weise $\int \frac{dQ}{T}$, so muss man nothwendig einen negativen Werth erhalten, d. h. es muss bei diesem nicht umkehrbaren Kreisprocesse:

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 30)$$

sein.

Wir wollen nun zweitens voraussetzen, dass der Körper in der Reihe seiner Zustandsänderungen Reibungen erlitten habe. Um diese zu überwinden, muss in der Periode der Zusammenpressung des Körpers ein bemerkenswerther Antheil der äusseren Arbeit absorbirt werden. In diesem Falle ist der äussere Druck nothwendig grösser als die elastische Kraft, welche der Körper ihm entgegenstellt; in Folge dessen ist der äussere Druck nicht mehr immer gleich der verticalen Ordinate der Zustandscurve. Die geleistete Arbeit wird nicht mehr durch die Fläche dieser Figur dargestellt und die Auseinandersetzungen des vorhergehenden Capitels werden damit unanwendbar.

Fände Reibung nicht statt, so wäre der äussere Druck gleich der inneren elastischen Kraft des Körpers, und es wäre:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

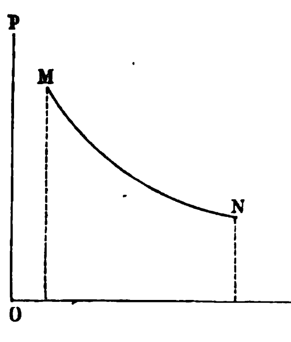
Die Reibung hat aber lediglich den Erfolg, dass die äussere Arbeit um den Betrag wächst, der dazu dient, die Reibungswiderstände zu überwinden. Da nun dieser gesammte Ueberschuss an Arbeit vollkommen in Wärme umgesetzt und auf die abkühlenden Körper abgesetzt wird, so ergiebt sich hieraus eine Vergrösserung des absoluten Werthes der negativen Elemente des vorhergehenden Integrales. Man hat mithin auch für diesen Fall:

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 30)$$

Betrachten wir endlich die dritte der oben angegebenen Gruppen von Vorgängen. Wir nehmen an, dass in der Periode der Ausdehnung die elastische Kraft des Körpers den äusseren Druck fortwährend um einen endlichen Betrag übersteigt. Wie schon im vorigen Falle, steht

dann der Flächeninhalt der den Zustand des Körpers darstellenden Curve in keiner Beziehung mehr zur Grösse der geleisteten äusseren Arbeit, und der allgemeine Ausdruck, dessen Gültigkeit für einen umkehrbaren Kreisprocess nachgewiesen worden ist, bleibt dann nicht mehr anwendbar.

Fig. 75.



MN (Fig. 75) möge die betrachtete Zustandsänderung darstellen. Wenn man voraussetzt, dass der äussere Druck niemals um mehr, als um unendlich kleine Differenzen von der elastischen Kraft des Körpers verschieden ist, so kommt man auf den Fall des umkehrbaren Kreisprocesses zurück, und bei diesem ist:

$$\int \frac{d\,Q}{T} = 0.$$

Unter dieser Voraussetzung ist die Wärmemenge $\Delta\, Q$, die man dem Körper mittheilen muss, um ihn die Curve *MN* durchlaufen zu lassen (man sehe Abschnitt III, C, 25, S. 216):

$$\Delta Q = \frac{\Delta\, U + \Delta\, S}{J}.$$

Hierin ist $\Delta\, U$ die Variation der inneren Energie des Körpers, wenn er aus dem Zustande *M* in den Zustand *N* übergeht, und $\Delta\, S$ ist die geleistete äussere Arbeit oder die Aenderung seiner äusseren Energie (beide in Kilogrammmetern gemessen).

In Wirklichkeit aber fordert die Zustandsänderung längs *MN* eine andere Wärmemenge $\Delta\, Q'$, nämlich:

$$\Delta\, Q' = \frac{\Delta\, U + \Delta\, S'}{J}.$$

Hierin hat $\Delta\, U$ denselben Werth wie vorhin, dagegen ist S' kleiner, weil der zurückgelegte Weg gleich, der Druck längs desselben aber kleiner ist.

Hieraus folgt:

$$\Delta\, Q' < \Delta\, Q.$$

In diesem Falle ist mithin die Summe der positiven Elemente des Integrals geringer, als wenn die Umkehrbarkeit zulässig wäre, man muss demnach auch hier:

$$\int \frac{d\,Q}{T} < 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 30)$$

haben.

In gleicher Weise würde man nachweisen können, dass, wenn der

Körper durch einen äusseren Druck comprimirt würde, der beträchtlich grösser als die elastische Gegenwirkung des Körpers wäre, der absolute Werth der negativen Elemente des Integrales vermehrt werden würde, so dass man wiederum auf dieselbe Ungleichung 30) geführt würde.

Man kann mithin sagen, dass das Integral in allen Fällen, in welchen der Kreisprocess nicht umkehrbar ist, negativ sei. Der allgemeinste Ausdruck des zweiten Hauptsatzes für einen beliebigen geschlossenen Kreisprocess nimmt die Form an:

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0.$$

dQ bezeichnet die bei der absoluten Temperatur T aufgenommene Wärmemenge. Das Zeichen $=$ bezieht sich auf den Fall, dass alle Zustandsänderungen, aus welchen der geschlossene Kreisprocess besteht, umkehrbar sind; das Zeichen $<$ gilt für den Fall, dass Zustandsänderungen vorkommen, welche nicht umkehrbar sind [1]).

Wir wollen noch daran erinnern, dass, wenn der veränderliche Körper sich nur mit Wärmequellen in Berührung befindet, welche dieselbe Temperatur, wie er selbst, besitzen, es ganz gleichgültig ist, ob T die Temperatur dieser äusseren Wärmequelle oder die Eigentemperatur des Körpers bezeichnet. Giebt man dagegen T nur die letztere Bedeutung, so ist nach dem, was vorhin (Seite 417) gesagt wurde, klar, dass dann das Zeichen $=$ auch für den Fall gültig ist, dass der veränderliche Körper und die Wärmequellen wesentlich verschiedene Temperaturen besitzen, vorausgesetzt, dass die übrigen Bedingungen der Umkehrbarkeit erfüllt sind.

11. Ueber die Grösse $\frac{Q}{T}$.

Diese Grösse $\frac{Q}{T}$ nennt Clausius den Verwandlungswerth der Wärmemenge Q.

Zeuner nennt dieselbe auf Grund einer Analogie mit mechanischen Vorgängen das Wärmegewicht [2]).

Aendert [3]) sich der Zustand eines Körpers längs der Curve (man sehe Fig. 76) ABC und wird ihm auf einem beliebigen Elemente dieser Curve die Wärme dQ bei einer Temperatur T zugeführt, so ist:

$$\mu = \int_A^C \frac{dQ}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 31)$$

[1]) In dieser Form rührt das Resultat von Clausius her, man sehe dessen Abhandlungen: Ueber die Anwendung der Sätze von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit, Abhandlungen, Bd. I, S. 246.

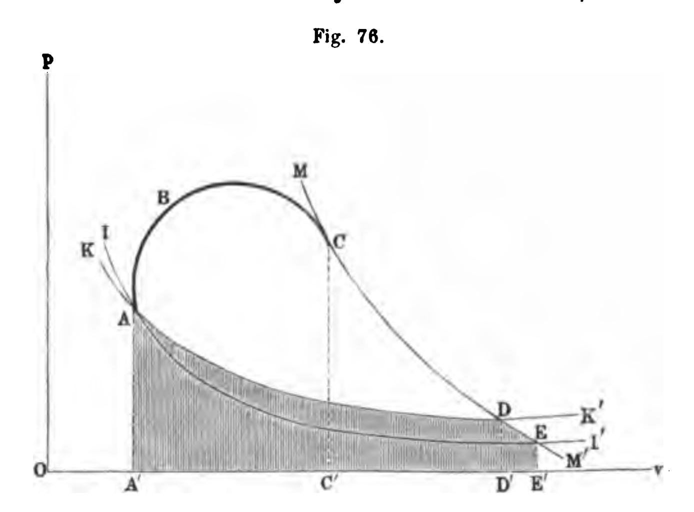
[2]) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., 1867, S. 83.

[3]) Man sehe: Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 83 und Grashof, Theoretische Maschinenlehre, 1874, Bd. I. §. 16, S. 98.

der dieser Zustandsänderung ABC entsprechende Verwandlungswerth. Für denselben lässt sich auch mit Hülfe der vielfach benutzten geometrischen Methoden eine graphische Darstellungsweise finden.

Legt man durch A, in welchem die Temperatur T_1 ist, eine isothermische Linie KK' und eine isodynamische Curve II', und durch C

Fig. 76.



eine adiabatische Linie MM', so wird sich KK' und MM' in D und KK' wird II' in E schneiden.

Wenn nun der Körper aus dem Zustande A längs der Isothermen KK' in den Zustand D übergegangen wäre, so hätte ihm die Wärmemenge Q' von der Temperatur T_1 zugeführt werden müssen und der Verwandlungswerth derselben wäre $\frac{Q'}{T_1}$ gewesen. Die Linien $ABCDA$ bilden eben einen vollständigen Kreisprocess, für den bekanntlich nach dem zweiten Hauptsatze die Summe der Verwandlungswerthe gleich Null sein muss:

Es muss demnach:

$$\mu - \frac{Q'}{T_1} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 32)$$

sein. Das negative Vorzeichen von $\frac{Q'}{T_1}$ deutet hierbei an, dass in dem vollständigen, umkehrbaren Kreisprocesse $ABCDA$ die Wärmemenge Q' bei der Temperatur T_1 an äussere Körper abgegeben worden ist. Aus 32) folgt, dass:

$$\mu = \frac{Q'}{T_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 33)$$

ist.

Die in Arbeitseinheiten gemessene Wärmemenge Q' aber kann nach dem in 8), Seite 413 angegebenen Cazin'schen Verfahren durch die Fläche $ADEE'A'$ dargestellt werden (in Fig. 76 schraffirt). Es ist demnach:

$$J \,.\, \mu \,.\, T_1 = \text{Fläche } ADEE'A'.$$

Nach Gleichung 33) ist demnach der Verwandlungswerth μ einer Zustandsänderung ABC durch das Curvenstück AD vollkommen bestimmt. μ ist vollkommen bestimmt durch den Punkt A und die adiabatische Curve MM', dagegen ist μ vollkommen unabhängig von der Lage von C auf dieser adiabatischen Curve MM' und von der Gestalt der Curve ABC. Für jede beliebige Linie ABC, auf der man von A nach der adiabatischen Linie MM' übergeht, hat der Verwandlungswerth die Grösse μ.

Die Grösse μ entspricht also gewissermaassen in der mechanischen Wärmetheorie der Kraftfunction in der Mechanik, während die adiabatischen Curven den Niveauflächen analog sind [1]).

Die adiabatischen Curven könnte man also auch als diejenigen Linien definiren, für welche, von einem bestimmten Ausgangspunkte aus gerechnet:

$$\mu = Const.$$

oder:

$$d\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 34)$$

ist.

12. Der Wirkungsgrad beliebiger Maschinen.

Aus dem allgemeinen Ausdrucke des zweiten Hauptsatzes kann auch sofort eine Consequenz über die Grösse des Wirkungsgrades beliebiger Wärmemaschinen abgeleitet werden. Wir wollen annehmen, wir hätten es mit einer Maschine zu thun, welche nach einem beliebigen, umkehrbaren Kreisprocesse $AA'CC'ND'DB'BMA$ (man sehe Fig. 77) arbeitete. Diesen Kreisprocess zerlegen wir dadurch, dass wir unendlich viele unendlich benachbarte adiabatische Linien ziehen, in elementare Kreisprocesse. Die beiden äussersten dieser Linien sollen die Curve, welche den Kreisprocess graphisch darstellt, in den Punkten M und N tangiren. Hierauf denken wir uns die vorliegende Maschine durch eine unendliche Anzahl elementarer Maschinen ersetzt, von denen jede einen der unendlich kleinen Kreisprocesse vollführt, welche durch zwei unendlich benachbarte adiabatische Curven und durch zwei unendlich kleine Bögen der Curve $AA'CC'ND'DB'BMA$ gebildet werden.

---

[1]) Auf dieser Analogie beruht auch Zeuner's Bezeichnung: „Wärmegewicht".

Wir betrachten irgend eine dieser elementaren Maschinen, z. B. die, welche den Kreisprocess $AA'B'B$ vollführt. Wenn dQ die Wärmemenge bezeichnet, welche bei der absoluten Temperatur T längs AA' absorbirt worden ist, und wenn ebenso dQ' die Wärmemenge ist, die von B' bis B bei der Temperatur T' abgegeben wird, so ist nach dem zweiten Hauptsatze:

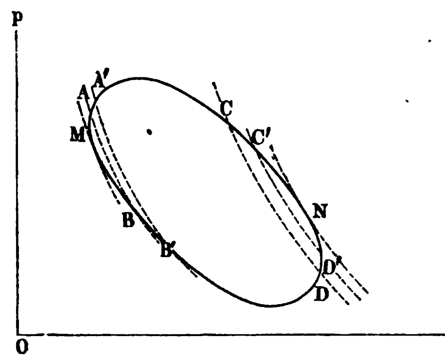
$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} = 0$$

oder:

$$\frac{dQ - dQ'}{dQ} = \frac{T - T'}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 35)$$

Der Ausdruck $\frac{T - T'}{T}$ stellt aber bekanntlich den Wirkungsgrad der betrachteten Maschine dar. Dieser Wirkungsgrad ist bei jeder der elementaren Maschinen verschieden, und es ist, wie wir dies schon bei den Heissluftmaschinen gesehen haben, leicht zu erkennen, dass man dessen Werth durch eine passende Anordnung der elementaren Maschinen erhöhen kann. Die Temperatur T', welche die niedrigste des Kreisprocesses $AA'B'B$ sein mag, kann gleich der höchsten eines anderen Kreisprocesses $CC'D'D$ sein, dessen äusserste Temperaturen T' und T'' sind. Alsdann kann die auf BB' entwickelte Wärmemenge in der Zustandsänderung CC' verwerthet werden, und wenn man voraussetzt, dass sie vollkommen verwendet wird, um diese Zustandsänderung herbeizuführen, so wird man von der ursprünglich aufgewendeten Wärmemenge einen Bruch:

Fig. 77.



$$\frac{T - \left\{T' - T' \cdot \frac{T' - T''}{T'}\right\}}{T}$$

oder:

$$\frac{T - T'}{T} + \frac{T'}{T} \cdot \frac{T' - T''}{T'}$$

oder:

$$\frac{T - T''}{T}$$

nützlich verwerthen.

Dieser Bruch kann wiederum vergrössert werden, wenn die Temperatur T'' gleich oder höher als die höchste Temperatur eines anderen elementaren Kreisprocesses ist; man wird aber auf diese Weise niemals die gesammte Wärme, welche zur Zustandsänderung *MBN* nöthig ist, beschaffen können; sonst würde man das Problem des Perpetuum mobile gelöst haben, was bekanntlich unmöglich ist.

Man kann demnach das Vorhergehende dahin zusammenfassen, dass man die wirkliche Maschine durch eine unendliche Anzahl einfacher oder zusammengesetzter Elementarmaschinen ersetzen kann, deren Wirkungsgrad die Form:

$$\frac{T - T_n}{T}$$

besitzt, worin T die absolute Temperatur eines Punktes der Curve *MAN*, und T_n die Temperatur eines auf *NBM* gelegenen Punktes ist.

Ersetzt man in diesem Ausdrucke T durch die höchste Temperatur T_1 des Abschnittes *MAN* und T_n durch die niedrigste T_2 des Abschnittes *NBM*, so erhält man den höchsten Werth W_{max}, den der Wirkungsgrad W erreichen kann, nämlich:

$$W_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 36)$$

Der Wirkungsgrad einer beliebigen umkehrbaren Maschine ist also höchstens gleich dem Quotienten aus der Differenz der höchsten und der tiefsten der absoluten Temperaturen, zwischen denen die Maschine arbeitet, dividirt durch die höchste dieser Temperaturen. Für den speciellen Fall, dass die Maschine nach einem Carnot'schen Kreisprocesse arbeitet, besitzt dieselbe bekanntlich den absoluten Maximalwerth des Wirkungsgrades. Nach dem aber, was wir früher (Abschnitt III, D, 10, S. 336) über die Heissluftmaschinen gesagt haben, wissen wir, dass es unendlich viele Kreisprocesse giebt, die diese Eigenthümlichkeit besitzen.

Arbeitet die Maschine nach einem nicht umkehrbaren Kreisprocesse, so kann man trotzdem das Verfahren einer Zerlegung in elementare Kreisprocesse vornehmen, alsdann hat man für eine beliebige dieser elementaren Maschinen:

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} < 0$$

oder:

$$\frac{dQ - dQ'}{dQ} < \frac{T - T'}{T}.$$

Wiederholt man nun dieselben Betrachtungen, die man schon vorhin angestellt hat, so sieht man leicht, dass der Wirkungsgrad einer nicht umkehrbaren Maschine immer geringer als der Maximalwerth bleibt, den eine Maschine erreichen kann, die nach einem umkehrbaren Kreisprocesse zwischen denselben Temperaturgrenzen arbeitet.

D. Die Herleitung des zweiten Hauptsatzes aus allgemeinen mechanischen Principien.

1. Allgemeines und Historisches.

Es ist schon mehrfach von uns darauf aufmerksam gemacht worden, dass erst dann alle Bedenken, welche gegen den zweiten Hauptsatz geltend gemacht worden sind, zum Schweigen gebracht werden können, wenn es gelingt, denselben ebenso wie den ersten Hauptsatz auf einen allgemeinen Satz der Dynamik zurückzuführen. Dieser erste Hauptsatz ist bekanntlich nichts Anderes als der Satz von der Aequivalenz von Arbeit und lebendiger Kraft in seiner Anwendung auf diejenigen Schwingungen der kleinsten Theile der Körper, in denen wir das Wesen der Wärme suchen.

Diejenigen, welche von der Richtigkeit des zweiten Hauptsatzes auf Grund der bis hierher gegebenen Beweise überzeugt sind, werden ohnehin nicht daran zweifeln, dass es in der Dynamik eine Relation geben müsse, welche auf die schwingenden Bewegungen, die wir Wärme nennen, angewendet, den zweiten Hauptsatz ergiebt.

Anfänglich wurde die Frage meist umgekehrt, nämlich in der Form behandelt: auf welche Gleichung der Dynamik lässt sich der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie zurückführen?

Der erste, der sich mit dieser Frage beschäftigt hat, ist Ludwig Boltzmann[1]), ganz unabhängig von ihm hat später Clausius auf verschiedene Weise dasselbe Problem behandelt und gelöst.

In den hierher gehörigen Arbeiten kommt Clausius[2]) ebenso wie Boltzmann zu dem Resultate, dass sich der zweite Hauptsatz durch Rechnungen aus den allgemeinen Principien der Mechanik herleiten lasse, welche denjenigen sehr ähnlich sind, mit deren Hülfe man das dynamische Princip der kleinsten Wirkung zu beweisen pflegt. — Behufs Anwendung der dynamischen Gleichungen sind jedoch noch einige eigenthümliche Untersuchungen nöthig, da die Bewegungen der Molecüle, die wir Wärme nennen, nach den allgemeinen Anschauungen Bewegungen sind, welche

---

[1]) Boltzmann, Ueber die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Sitzungsberichte der k. k. Akademie d. Wissensch. zu Wien, naturw.-phys. Classe, Bd. 53, Abth. 2, S. 195 bis 220.

[2]) Clausius: Ueber einen auf die Wärme anwendbaren Satz. Pogg. Ann. Bd. 141, S. 124 bis 130, und ferner: Ueber die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien, Pogg. Ann. Bd. 142, S. 433 bis 461.

nicht unmittelbar mit den bisher zumeist untersuchten Fällen der Centralbewegung übereinstimmen.

Einen hiervon ein wenig abweichenden Weg hat Szily[1]) eingeschlagen. Derselbe nimmt an, dass das Hamilton'sche Princip auch auf die Wärmebewegungen anwendbar sei, und zeigt dann, dass sich aus diesem Principe sofort die Fundamentalgleichung des zweiten Hauptsatzes in der von Clausius gegebenen Form herleiten lässt. Obgleich diese Entwickelung die jüngste ist, wollen wir doch von ihr, als der einfachsten, ausgehen.

2. Das Hamilton'sche Princip.

Wir betrachten ein System materieller Punkte. Wir nennen es ein System, weil wir annehmen wollen, dass nicht nur äussere, sondern auch innere Kräfte im Systeme thätig sind, so dass die Bewegung eines Punktes auch die der anderen nach sich zieht.

Hat nun irgend einer der Punkte, z. B. der Punkt m_i, die Coordinaten x_i, y_i, z_i und sind die Componenten der Resultante der auf ihn wirkenden Kräfte X_i, Y_i, Z_i, so sind bekanntlich:

$$\left.\begin{aligned} m_i \cdot \frac{d^2x_i}{dt^2} &= X_i \\ m_i \cdot \frac{d^2y_i}{dt^2} &= Y_i \\ m_i \cdot \frac{d^2z_i}{dt^2} &= Z_i \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

die Gleichungen der Bewegung dieses Punktes.

Diese Differentialgleichungen können in eine einzige bekannte symbolische Form zusammengefasst werden. Zu diesem Zwecke bringt man in jeder der Gleichungen des Systemes 1) die rechte Seite auf Null, multiplicirt jede derselben mit einer virtuellen Verschiebung δx_i, δy_i respective δz_i, addirt dieselben und summirt schliesslich die sämmtlichen Gleichungen, deren man für jeden Systempunkt drei gefunden hat.

Indem man fordert, dass die so entstehenden Gleichungen für alle Werthe von δx_i, δy_i, δz_i ... gelten, welche mit den Bedingungen der Aufgabe im Einklange sind, repräsentirt die auf die eben angegebene Weise entstandene Form:

---

[1]) Szily, Das Hamilton'sche Princip und der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Pogg. Ann. Bd. 145, S. 295 bis 302.

$$\left.\begin{array}{l}\left(m_1 \cdot \frac{d^2x_1}{dt^2} - X_1\right) \cdot \delta x_1 + \left(m_1 \cdot \frac{d^2y_1}{dt^2} - Y_1\right) \cdot \delta y_1 \\ \qquad + \left(m_1 \cdot \frac{d^2z_1}{dt^2} - Z_1\right) \cdot \delta z_1 \\ + \left(m_2 \cdot \frac{d^2x_2}{dt^2} - X_2\right) \cdot \delta x_2 + \left(m_2 \cdot \frac{d^2y_2}{dt^2} - Y_2\right) \cdot \delta y_2 \\ \qquad + \left(m_2 \cdot \frac{d^2z_2}{dt^2} - Z_2\right) \cdot \delta z_2 \\ + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} = 0$$

die sämmtlichen Systeme von Differentialgleichungen, welche nach Analogie von 1) für jeden Punkt zu bilden wären.

Diese Gleichung kann einfacher in der Summenformel:

$$\sum_i \left\{\left(m_i \cdot \frac{d^2x_i}{dt^2} - X_i\right) . \delta x_i + \left(m_i \cdot \frac{d^2y_i}{dt^2} - Y_i\right) . \delta y_i + \left(m_i \cdot \frac{d^2z_i}{dt^2} - Z_i\right) . \delta z_i\right\} = 0 \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

geschrieben werden.

Diese Componenten der Verrückungen, δx_i, δy_i, δz_i sind selbstverständlich unendlich klein zu wählen; dieselben sind vollkommen willkürlich, wenn das System ein freies ist, d. h. wenn jeder Punkt den auf ihn wirkenden Kräften ohne Hinderniss folgen kann. Wenn das System nicht frei ist, sondern m Bedingungsgleichungen bestehen, denen die Coordinaten der bewegten Punkte genügen müssen, z. B. die Gleichungen:

$$\varphi = c, \psi = d, \ldots .$$

so heisst der Zusatz, dass die Componenten der Verrückungen den Bedingungen der Aufgabe genügen sollen: die Grössen δx_i, δy_i, δz_i müssen die 3 m Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll}\sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \cdot \delta x_i = 0, & \sum_i \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \cdot \delta x_i = 0 \ldots \\ \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial y_i} \cdot \delta y_i = 0, & \sum_i \frac{\partial \psi}{\partial y_i} . \delta y_i = 0 \ldots \\ \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial z_i} \cdot \delta z_i = 0, & \sum_i \frac{\partial \psi}{\partial z_i} . \delta z_i = 0 \ldots \end{array}\right\}, \quad \ldots \quad 3)$$

erfüllen.

Solche Verrückungen δx_i, δy_i, δz_i nennt man bekanntlich virtuelle im Gegensatz zu den wirklichen, actuellen Aenderungen dx_i, dy_i, dz_i, welche die Coordinaten x_i, y_i, z_i in dem Zeitelemente dt erleiden. Der durch die Gleichung 2) ausgesprochene Satz heisst das d'Alembert'sche Princip.

Wir wollen nun in Gleichung 2) ausmultipliren; dann erhält man:

$$\sum^i m_i \cdot \left(\frac{d^2 x_i}{dt^2} \cdot \delta x_i + \frac{d^2 y_i}{dt^2} \cdot \delta y_i + \frac{d^2 z_i}{dt^2} \cdot \delta z_i\right)$$
$$+ \sum^i (X_i \cdot \delta x_i + Y_i \cdot \delta y_i + Z_i \cdot \delta z_i) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

In dieser Gestalt lassen sich die einzelnen Glieder leicht mechanisch deuten.

Der Werth:

$$X_i \cdot \delta x_i + Y_i \cdot \delta y_i + Z_i \cdot \delta z_i$$

heisst in der Mechanik die Arbeit der Kraft R_i, deren Componenten X_i, Y_i, Z_i sind, für eine Verrückung ihres Angriffspunktes, deren Componenten δx_i, δy_i, δz_i sind.

Nennt man die Kraft selbst R_i und die Verschiebung δs_i, so ist bekanntlich die Arbeit gleich dem Product aus der Kraft, der Verschiebung und dem Cosinus des Winkels, den beide mit einander einschliessen.

Hat man ein System von Kräften, von denen je eine auf einen der verschiedenen Punkte eines Punktsystems wirkt, so nennt man die auf alle Punkte und Kräfte bezogene Summe:

$$\sum^i (X_i \cdot \delta x_i + Y_i \cdot \delta y_i + Z_i \cdot \delta z_i)$$

die Arbeit des Systemes für die Verrückungen.

Bezeichnet man mit U die von den Kräften, von der Zeit $t = 0$ an bis zu dem Moment, in dem $t = t$ ist, geleistete Arbeit, und mit δU die Aenderung, welche die Grösse U erleidet, wenn sich x_i, y_i, z_i um δx_i, δy_i, δz_i ändern, so kann man obigen Ausdruck mit δU bezeichnen. Es möge also:

$$\sum^i (X_i \cdot \delta x_i + Y_i \cdot \delta y_i + Z_i \cdot \delta z_i) = \delta U \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

sein.

Die Grössen x_i, y_i, z_i sind Functionen der Zeit, es hindert uns daher nichts, auch die Grössen δx_i, δy_i, δz_i ebenfalls als solche anzusehen, da wir ja für dieselben nur angenommen haben, dass dieselben unendlich klein sein und den Bedingungsgleichungen 3) genügen sollen.

Nun ist aber:

$$\frac{d\left(\frac{dx_i}{dt} \cdot \delta x_i\right)}{dt} = \frac{d^2 x_i}{dt^2} \cdot \delta x_i + \frac{dx_i}{dt} \cdot \frac{d\,\delta x_i}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Bezeichnet man die Grösse, um welche sich bei constantem t die Grösse $\frac{dx_i}{dt}$ ändert, wenn sich x_i um δx_i ändert, mit $\delta\,\frac{dx_i}{dt}$, so ist:

$$\delta\,\frac{dx_i}{dt} = \frac{d\,(x_i + \delta x_i)}{dt} - \frac{dx_i}{dt} = \frac{d\,\delta x_i}{dt}.$$

Daraus folgt, dass die Grösse, welche in der vorhergehenden Gleichung 6) vorkam, nämlich:

$$\frac{dx_i}{dt} \cdot \frac{d\,\delta x_i}{dt} = \frac{dx_i}{dt} \cdot \delta\,\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \delta \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2$$

ist.

Setzt man dies in 6) ein und reducirt auf $\frac{d^2 x}{dt^2} \cdot \delta x$, das wir bestimmen wollen, so ergiebt sich:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} \cdot \delta x_i = \frac{d\left(\frac{dx_i}{dt} \cdot \delta x_i\right)}{dt} - \frac{1}{2} \cdot \delta \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2.$$

Genau ebensolche Gleichungen lassen sich in ganz derselben Weise auch für y_i und z_i entwickeln, diese würden lauten:

$$\frac{d^2 y_i}{dt^2} \cdot \delta y_i = \frac{d\left(\frac{dy_i}{dt} \cdot \delta y_i\right)}{dt} - \frac{1}{2} \cdot \delta \left(\frac{dy_i}{dt}\right)^2$$

$$\frac{d^2 z_i}{dt^2} \cdot \delta z_i = \frac{d\left(\frac{dz_i}{dt} \cdot \delta z_i\right)}{dt} - \frac{1}{2} \cdot \delta \left(\frac{dz_i}{dt}\right)^2.$$

Addirt man alle diese Gleichungen, multiplicirt jede derselben mit der zugehörigen Masse und summirt alle nach i, so erhält man:

$$\begin{aligned} &\sum^i m_i \cdot \left(\frac{d^2 x_i}{dt^2} \cdot \delta x_i + \frac{d^2 y_i}{dt^2} \cdot \delta y_i + \frac{d^2 z_i}{dt^2} \cdot \delta z_i\right) \\ &= \frac{d}{dt} \sum^i m_i \cdot \left(\frac{dx_i}{dt} \cdot \delta x_i + \frac{dy_i}{dt} \cdot \delta y_i + \frac{dz_i}{dt} \cdot \delta z_i\right) \\ &\quad - \delta \sum^i \frac{m_i}{2} \cdot \left(\left[\frac{dx_i}{dt}\right]^2 + \left[\frac{dy_i}{dt}\right]^2 + \left[\frac{dz_i}{dt}\right]^2\right) \quad \ldots \quad 7) \end{aligned}$$

Da nun aber:

$$\left[\frac{dx_i}{dt}\right]^2 + \left[\frac{dy_i}{dt}\right]^2 + \left[\frac{dz_i}{dt}\right]^2 = v_i^2$$

ist, worin v_i die Geschwindigkeit des Punktes i zur Zeit t bedeutet, so ist:

$$T = \sum^i \frac{m_i \cdot v_i^2}{2} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 8)$$

die lebendige Kraft oder die kinetische Energie des Punktsystemes zur Zeit t.

Führt man nun diese Bezeichnung 8), und ebenso die in 5) angeführte, in die Gleichung 7) ein, so erhält man eine neue Gestalt, welche zu einer wichtigen Bemerkung Anlass giebt:

$$\frac{d}{dt} \sum^i \left(\frac{dx_i}{dt} \cdot \delta x_i + \frac{dy_i}{dt} \cdot \delta y_i + \frac{dz_i}{dt} \cdot \delta z_i\right) = \delta T + \delta U \; . \; 9)$$

Die lebendige Kraft und die Arbeit eines Systemes sind Grössen, welche von dem Coordinatensysteme ganz unabhängig sind. Auch von

der linken Seite der Gleichung 9) lässt sich dasselbe behaupten. Die einzelnen Glieder sind nämlich die Producte aus den Geschwindigkeiten v_i, den willkührlichen Verrückungen δx_i, δy_i, δz_i und den Cosinus der Winkel, welche die Richtungen beider mit einander einschliessen. Auch diese Producte haben mit dem Coordinatensysteme nichts zu thun.

Die Gleichung 9) multipliciren wir noch mit dt und integriren zwischen zwei beliebig zu wählenden Zeitpunkten, zu denen $t = t_0$ und $t = t_1$ ist. Dann ergiebt sich:

$$\Big/_{t_0}^{t_1} \sum^i m_i \left(\frac{dx_i}{dt}\,\delta x_i + \frac{dy_i}{dt}\cdot\delta y_i + \frac{dz_i}{dt}\cdot dz_i\right)$$

$$= \int_{t_0}^{t_1} (\delta T + \delta U)\,.\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

Das Zeichen $\Big/_{t_0}^{t_1}$ soll bedeuten, dass auf der linken Seite des Gleichheitszeichens die Differenz des unter dem Summenzeichen stehenden Ausdruckes für die Zeiten $t = t_1$ und $t = t_0$ zu nehmen ist.

Setzt man nun für die virtuellen Verschiebungen δx_i, δy_i, δz_i ferner voraus, dass dieselben für die Zeiten $t = t_1$ und $t = t_0$ verschwinden sollen, so ist der Satz, dass diese Gleichung 10) für alle unendlich kleinen Verschiebungen der Oerter der Punkte gelten muss, welche mit den Bedingungen des Systems verträglich sind, und welche für $t = t_0$ und $t = t_1$ verschwinden, das Hamilton'sche Princip.

Das Hamilton'sche Princip [1]) wird also durch die Gleichung repräsentirt:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (T + U)\,.\,dt = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11)$$

Eine Grösse $F = - U$, welche die Eigenschaft besitzt, dass ihre partiellen, negativ genommenen Differentialquotienten die Kraftcomponenten sind, heisst gewöhnlich die Kräftefunction, Clausius schlägt vor, dafür den Namen Ergal zu gebrauchen [2]).

---

[1]) Hamilton: On a general method in dynamics. Phil. Transact. 1834 und Second essay on a general method in dynamics. Phil. Transact. 1835, ferner: Kirchhoff, Mathematische Physik, 1874, S. 28. Thomson und Tait, Handbuch der theoretischen Physik, Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1871, Bd. I, S. 259 u. s. f.

[2]) Von τὸ ἔϱγον, das Werk. Man sehe Clausius, Ueber einen auf die Wärme anwendbaren Satz. Pogg. Ann. Bd. 141, S. 125.

3. Das Hamilton'sche Princip und der zweite Hauptsatz[1]).

Zählt man in vorstehendem Integrale die Zeit überhaupt erst vom Zeitpunkte t_0 aus und setzt das Zeitintervall:

$$t_1 - t_0 = i,$$

so kann man das Hamilton'sche Princip auch schreiben:

$$\delta \int_0^i (U + T) \,.\, dt = 0.$$

Führt man ferner die Bezeichnungen ein:

$$A = \int_0^i 2\, T \,.\, dt \qquad 12)$$

und:

$$E = T - U \qquad 13)$$

so ist A die Grösse, welche die Wirkung genannt wird, und E ist die Gesammtenergie des Systemes. Ueber den Namen Wirkung für das Zeitintegral der doppelten lebendigen Kraft wollen wir uns hier nicht weiter aussprechen. Die Grösse $- U$ aber ist das Ergal des Systems, seiner Definition nach gleichbedeutend mit dem, was wir früher die potentielle Energie (F) eines Systems genannt haben[2]); die Summe aus T und $- U$, aus kinetischer und potentieller Energie, aber ist gleich der Gesammtenergie E. Die Gesammtenergie eines conservativen Systemes[3]), d. h. eines Systemes, in welchem nur Centralkräfte wirken, ist aber für alle Zustände des Systemes constant und gleich E, mithin ist:

$$\int_0^i (T - U) \,.\, dt = i \,.\, E \qquad 14)$$

Es ist demnach:

$$A - i \,.\, E = \int_0^i (2\, T - T + U) \,.\, dt,$$

und somit:

$$\int_0^i (T + U) \,.\, dt = A - i \,.\, E.$$

---

[1]) Das Hamilton'sche Princip und der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie von C. Szily. Pogg. Ann., Bd. 145 (1872), S. 295 bis 302.

[2]) Man sehe dieses Buch I, B, 17, S. 158.

[3]) Man sehe I, B, 10 und 11, S. 153 und 154.

Variirt man hier beiderseitig, unter Berücksichtigung der für die Variationen geltenden Bestimmungen (Seite 430, Zeile 14 v. o.), so erhält man:

$$\delta \int_0^i (T + U) \, . \, dt = \delta A - i \, . \, \delta E.$$

Die linke Seite aber ist nach dem Hamilton'schen Principe gleich Null. Wir werden daher auf die Form:

$$\delta A = i \, . \, \delta E \qquad \qquad 15)$$

geführt.

Nehmen wir nun an, dass $\overline{T}$ der Mittelwerth der gesammten lebendigen Kraft während der Zeitdauer einer Bewegungsperiode eines schwingenden Punktsystemes ist, und dass diese Zeitdauer als Maass der Zeit gewählt werde, so ist:

$$\overline{T} = \frac{1}{i} \cdot \int_0^i T \, . \, dt \qquad \qquad 16)$$

Hieraus folgt mit Rücksicht auf die Definitionsgleichung 12):

$$A = 2 \, . \, i \, . \, \overline{T}.$$

Setzt man dies in 15) ein, so ergiebt sich:

$$2 \, . \, i \, . \, \delta \overline{T} = i \, . \, \delta E$$

oder:

$$2 \, . \, \delta \overline{T} = \delta E.$$

Für die linke Seite kann man auch schreiben:

$$\overline{T} \, . \, 2 \, i \, \overline{T} \cdot \frac{i \, . \, \delta \overline{T}}{(i \, \overline{T})^2} \text{ oder } \overline{T} \, . \, \delta \, log. \, (i \, . \, \overline{T})^2,$$

so dass man erhält:

$$\delta E = \overline{T} \, . \, \delta \, log. \, (i \, . \, \overline{T})^2.$$

Vertauscht man jetzt die Zeichen der Variation mit denen der Differentiation, was von nun an statthaft ist, da eine Unterscheidung zwischen δ und d nicht mehr nöthig ist, und dividiren wir beiderseitig mit $\overline{T}$, so ergiebt sich:

$$\frac{d E}{\overline{T}} = d \, log. \, (i \, . \, \overline{T})^2 \qquad \qquad 17)$$

Wir haben vorher erwähnt, dass $\overline{T}$ die mittlere lebendige Kraft des Punktsystems während einer Schwingungsperiode sei, wir nehmen also an, dass wir es mit einem Systeme schwingender Punkte zu thun haben. Ein System, in dem nur Schwingungen stattfinden, die so rasch vor sich gehen, dass die mittlere lebendige Kraft in jeder Zeiteinheit immer fast

genau gleich gefunden wird, wollen wir ein in stationärer Bewegung begriffenes System nennen.

Es ist ohne Weiteres klar, dass die schwingende Bewegung, die wir Wärme nennen, diese Bedingung erfüllen wird, und dass $\overline{T}$ die mittlere lebendige Kraft der Moleküle, das sein wird, was wir absolute Temperatur T nennen. Lassen wir nun das System einen vollständigen, umkehrbaren Kreisprocess durchlaufen und führen während desselben dem Systeme die Wärmemenge Q in Arbeitsmaass gemessen, d. h. die calorische Energie $J \,.\, Q$, zu, so ist während dieses Kreisprocesses:

$$d\,E = J\,.\,Q \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18)$$

Da am Anfange und zu Ende eines Kreisprocesses die einzelnen Systempunkte wieder genau in denselben Lagen und Bewegungszuständen sind, so besitzt auch die Grössse $i \,.\, \overline{T}$ am Anfange und Ende desselben den nämlichen Werth. Die linke Seite der Gleichung 18) wird für einen vollkommenen, umkehrbaren Kreisprocess verschwinden. .

Wir werden somit durch das Hamilton'sche Princip, unter unserer Annahme, dass Wärme eine stationäre schwingende Bewegung sei, für einen vollständigen, umkehrbaren Kreisprocess auf die Gleichung des zweiten Hauptsatzes:

$$\int \frac{d\,Q}{T} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 19)$$

geführt.

Wenn das Punktsystem nicht conservativ ist, wenn also nicht bloss Centralkräfte, sondern auch Reibungskräfte oder sonstige Kräfte wirken, welche kein Ergal haben, so dass ein Theil der Energie entartet wird und der Kreisprocess nicht umkehrbar ist, so muss in Gleichung 15) zu δE noch eine Grösse δW hinzu geschaltet werden, welche die bei Ueberwindung der Widerstände verloren gegangene Energie δW darstellt. Berücksichtigt man, dass δW immer verlorene Energie darstellt, daher im Zähler immer positiv auftritt, so erhält man statt 18) die Umgleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} < 0,$$

welche die allgemeine Form des zweiten Hauptsatzes (S. 420) repräsentirt.

Szily glaubt mit Rücksicht auf diese Entwickelungen berechtigt zu sein, den Satz auszusprechen:

Was wir in der mechanischen Wärmetheorie den zweiten Hauptsatz nennen, ist in der Mechanik nichts Anderes, als das Hamilton'sche Princip.

4. Bedenken gegen die Entwickelungen Szily's.

So einfach die vorhergehende Entwickelung erscheint, so lassen sich doch gegen dieselbe Bedenken vorbringen, von denen einige nicht ohne Bedeutung sind.

Zunächst mag es vielleicht auffällig erschienen sein, dass wir ohne Weiteres die mittlere lebendige Kraft des Punktsystems, oder, kurz gesagt, des Körpers proportional der absoluten Temperatur gesetzt haben. Diese Annahme steht jedoch mit unserer Anschauung, dass Wärme eine Art von schwingender Bewegung der kleinsten Theile sei, in innigstem Zusammenhange, ja man kann dieselbe als die Ausgangsvoraussetzung der mechanischen Wärmetheorie überhaupt ansehen. Wir kommen hierauf in dem ersten Abschnitte des zweiten Bandes ausführlicher zurück.

Was jedoch die weitere Annahme betrifft, dass:

$$\overline{T} = \frac{1}{i} \cdot \int_0^i T \, . \, dt$$

sei, so kann dies für regelmässige, isochrone Bewegungen der einzelnen Punkte in geschlossenen Bahnen anstandslos zugegeben werden. Wenn dagegen die Bewegungen schwingende in weiterem Sinne sind, so dass die einzelnen Moleküle nicht vollständig in ihre Gleichgewichtslage zurückkommen, oder die Bewegungen überhaupt vorzugsweise fortschreitende, wie bei den Gasen sind, so dass von einer eigentlichen Periodicität der Bewegung nicht mehr die Rede ist, so bedarf es noch besonderer Untersuchungen, um die Richtigkeit dieser Annahme nachzuweisen.

Auch diese Annahme jedoch ist durch Clausius in dessen Untersuchungen über stationäre Bewegungen bestätigt worden.

Dagegen sind von Clausius Bedenken geltend gemacht worden, ob das Hamilton'sche Princip auf alle die Bewegungen überhaupt anwendbar sei, von denen wir annehmen, dass auf ihnen die Wärmeerscheinungen beruhen.

Bei Ableitung des Hamilton'schen Principes werden nämlich zwei unendlich wenig von einander abweichende Bewegungen verglichen, deren Verschiedenheit darauf beruht, dass die anfänglichen Coordinaten x_i, y_i, z_i und die anfänglichen Geschwindigkeitscomponenten $\frac{dx_i}{dt}$, $\frac{dy_i}{dt}$, $\frac{dz_i}{dt}$ der Punkte des betrachteten Systemes bei der einen Bewegung etwas andere Werthe hatten, als bei der anderen. Das Ergal — U wird aber bei beiden Bewegungen als eine und dieselbe Function der Raumcoordinaten vorausgesetzt. Nun kann aber der Unterschied zwischen zwei Bewegungen auch dadurch veranlasst werden, dass das Ergal eine Aenderung erlitten hat, welche von der Aenderung der Coordinaten durch die Zu-

wachse dx_i etc. unabhängig ist. Gerade in der Wärmelehre ist der Fall ganz gewöhnlich, dass man annimmt, die Kräfte, welche auf den Körper wirken und unter deren Einfluss sich die Bewegungen der Moleküle vollziehen, werden geändert, und zwar nimmt man häufig an, dass sich die Kräfte so ändern, dass ihr Ergal ein anderes wird. Dies bedingt denn auch eine veränderte Molekularbewegung und Uebergänge dieser Art aus einer Bewegung in die andere können dann mittelst des Hamilton'schen Princips nicht behandelt werden [1]).

Auch noch einen anderen Grund führt Clausius an, er macht nämlich geltend: wenn eine stationäre Bewegung als solche näher bestimmt werden soll, so handelt es sich nicht darum, für einzelne Zeitmomente die Lagen und Geschwindigkeiten aller einzelnen Punkte anzugeben, sondern vielmehr darum, den allgemeinen von der Zeit unabhängigen Charakter der Bewegung darzustellen. Eine Gleichung, die zu einem solchen Zwecke dienen soll, kann zwar veränderliche Glieder enthalten, aber die Veränderlichkeit muss sich auf solche Schwankungen beschränken, welche sich in ähnlicher Weise wiederholen, so dass sich die Gleichung zu einer späteren Zeit wesentlich ebenso verhält, wie zu einer früheren. Kommen dagegen in einer solchen Gleichung Glieder vor, die mit der Zeit immer grössere Veränderungen erleiden, so kann die Gleichung sich zu verschiedenen Zeiten wesentlich anders verhalten, und dieser Umstand macht dann die Gleichung für unsere Zwecke ungeeignet.

Aus diesen Gründen hat späterhin Clausius einen Satz entwickelt, welcher von dem Hamilton'schen Principe abweicht, die Anwendung dieses Satzes auf die Wärmelehre ist jedoch zur Zeit noch nicht publicirt.

Wenn wir mit Rücksicht auf diese Bedenken die Szily'sche Ableitung des zweiten Hauptsatzes noch nicht als ganz streng bezeichnen können, so ist dieselbe jedoch jedenfalls gültig für solche Körper, deren Molekularbewegungen den sämmtlichen Bedingungen genügen, die der Ableitung des Hamilton'schen Principes zu Grunde liegen. Wir haben alle Ursache anzunehmen, dass feste Körper solche Körper sind; denn bei diesen kommen in der Hauptsache nur rein oscillatorische und vielleicht rotatorische Bewegungen der Moleküle vor; ausserdem werden die Gleichgewichtslagen der Moleküle nur ausserordentlich wenig verschoben, selbst bei beträchtlichen Temperaturänderungen.

Wir können daher jedenfalls annehmen, dass die Wärmebewegungen bei festen Körpern den Bedingungen des Hamilton'schen Principes genügen. Nehmen wir dies aber an, so ist wenigstens für eine Körperclasse der zweite Hauptsatz ohne den früher mehrfach erwähnten Clausius'schen Grundsatz: „dass Wärme nicht von selbst von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen könne,"

---

[1]) Diese Stellen sind der Clausius'schen Arbeit entlehnt: Ueber einen neuen Satz in Bezug auf stationäre Bewegungen. Berichte der Niederrheinischen Gesellschaft, 1873, S. 1 bis 19.

bewiesen. Früher aber haben wir gesehen, dass für vollkommene Gase der zweite Hauptsatz von selbst gilt und lediglich eine Consequenz des ersten Hauptsatzes ist. Immerhin bleibt aber hier noch eine Lücke, deren Bestehen wir nicht verschweigen wollen.

5. Die Ausgangspunkte der Clausius'schen Entwickelungen.

Clausius [1]) geht bei seinen Entwickelungen von einem Satze aus, den er in folgender Form gegeben hat:

Die mechanische Arbeit, welche die Wärme bei irgend einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, ist proportional der absoluten Temperatur, bei der die Aenderung geschieht.

Es ist dies im Grunde nichts Anderes, als die Annahme, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie richtig sei, denn der hier gegebene Satz führt unmittelbar auf den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen. Dieser Satz aber lässt sich aus mechanischen Principien herleiten.

Um dies thun zu können, muss man zuvor den Satz in eine mathematische Form bringen, und dies geschieht auf folgende Weise:

Wir betrachten eine unendlich kleine umkehrbare Zustandsänderung eines Körpers, bei der sich sowohl die in ihm enthaltene Wärmemenge, als auch die Anordnung seiner Moleküle ändern kann. Dabei soll eine unendlich kleine Arbeit geleistet oder verbraucht werden, die wir durch dL bezeichnen wollen. Dann lässt sich der vorher ausgesprochene Satz in der Gleichung darstellen:

$$dL = J \,.\, T \,.\, dZ, \qquad \text{20)}$$

wenn T die absolute Temperatur des Körpers, J das mechanische Wärmeäquivalent und Z eine Grösse bedeutet, welche lediglich von der Anordnung der Theile des Körpers abhängt, dagegen von der Temperatur des Körpers unabhängig ist. Diese Grösse Z ist von Clausius an anderer Stelle [2]) mit dem Namen Disgregation belegt worden (man sehe auch dieses Buch, Ergänzung zu den Verdet'schen Vorlesungen, S. 137). Diese Disgregation stellt das Maass der Zertheilung eines Körpers dar.

Clausius nimmt ferner an, dass die absolute Temperatur eines Körpers der in ihm vorhandenen Wärmemenge proportional sei, so dass man setzen könne:

$$T = C \,.\, H.$$

Hierin mag C eine Constante sein und H soll die Wärmemenge bedeuten,

---

[1]) Clausius, Abhandlungen, Bd. I, S. 250.
[2]) Clausius, Abhandlungen, Bd. I, S. 248.

welche als calorische Energie im Körper enthalten ist. Setzt man dies in 20) ein, so ergiebt sich:

$$dL = J \,.\, C \,.\, H \,.\, dZ.$$

Die Grösse $J \,.\, H$ ist nun hierin die nach Arbeitsmaass gemessene Wärmemenge, es ist die lebendige Kraft derjenigen Bewegung, welche wir Wärme nennen. Wir wollen dieselbe mit h bezeichnen, so dass man auf die Form:

$$dL = C \,.\, h \,.\, dZ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 21)$$

geführt wird, welche sich nun leichter aus mechanischen Betrachtungen ableiten lässt. Dazu dienen jedoch neue Entwickelungen, welche wir im Folgenden genau nach Clausius geben wollen.

6. Die mittlere lebendige Kraft eines in stationärer Bewegung begriffenen Systemes ist gleich seinem Virial [1]).

In diesem Theorem, das wir im Folgenden beweisen wollen, findet eigentlich unmittelbar der Clausius'sche Satz über die wirksame Kraft der Wärme, den wir in §. 5 angeführt haben, seine mechanische Begründung.

Wir betrachten ein in stationärer Bewegung begriffenes System von Punkten, d. h., um diesen Begriff an dieser Stelle noch einmal festzustellen: ein System von Punkten, dessen Bewegung eine solche ist, dass 1) die einzelnen Punkte sich nicht immer weiter von ihren Anfangsstellungen entfernen, und dass 2) die Geschwindigkeiten nicht fortwährend in demselben Sinne wachsen. Die Punkte sollen sich vielmehr innerhalb eines beschränkten Raumes bewegen und die Geschwindigkeiten sollen nur innerhalb gewisser Grenzen schwanken.

Die Coordinaten, Masse, Geschwindigkeit irgend eines der Punkte dieses Systemes bezeichnen wir wiederum mit x_i, y_i, z_i, m_i, v_i.

Dann ist der Mittelwerth der Grösse:

$$-\frac{1}{2}\sum\nolimits^i \,.\, (X_i \,.\, x_i + Y_i \,.\, y_i + Z_i \,.\, z_i)$$

das Virial des Systemes, wir wollen dasselbe mit $\overline{V}$ bezeichnen, so dass:

$$-\frac{1}{2}\sum\nolimits^i \overline{(X_i \,.\, x_i + Y_i \,.\, y_i + Z_i \,.\, z_i)} = \overline{V} \quad \ldots \quad 22)$$

ist, wobei wiederum der Strich andeuten soll, dass wir es mit dem Mittelwerthe bei einer stationären Bewegung zu thun haben.

Es gilt demnach die Gleichung:

---

[1]) Man sehe Clausius, Ueber einen auf die Wärme anwendbaren Satz, Pogg. Ann., Bd. 141, S. 123 bis 130.

$$\overline{T} = \overline{V} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 23)$$

zu beweisen, in welcher, wie vorhin, $\overline{T}$ die mittlere lebendige Kraft des stationären Systems ausdrückt.

Dieser Satz kann sehr leicht bewiesen werden. Wir gehen zu dem Zwecke von der identischen Gleichung aus:

$$\frac{d^2 (x_i^2)}{dt^2} = 2 \cdot \frac{d}{dt}\left(x_i \cdot \frac{dx_i}{dt}\right) = 2\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2 + 2\, x_i \cdot \frac{d^2 x_i}{dt^2},$$

woraus sich ergiebt:

$$2\left(\frac{dx}{dt_i}\right)^2 = -\,2\, x_i \cdot \frac{d^2 x_i}{dt^2} + \frac{d^2 (x_i^2)}{dt^2}.$$

Multiplicirt man nun beiderseitig mit $\frac{m_i}{4}$ und berücksichtigt, dass

$$m_i \cdot \frac{d^2 x_i}{dt^2} = X_i$$

ist, so ergiebt sich:

$$\frac{m_i}{2} \cdot \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2 = -\,\frac{1}{2} \cdot X_i \,.\, x_i + \frac{m_i}{4} \cdot \frac{d^2 (x_i^2)}{dt^2}.$$

Die Glieder dieser Gleichung mögen nun von 0 bis t integrirt und die erhaltenen Integrale durch t dividirt werden; hierdurch ergiebt sich:

$$\frac{1}{t} \cdot \int_0^t \frac{m_i}{2} \cdot \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2 . \, dt = \frac{1}{2\,t} \cdot \int X_i \,.\, x_i \,.\, dt + \frac{m_i}{4\,.\,t} \cdot \Big/_{t=0}^{t=t} \frac{d\,(x_i^2)}{dt}.$$

Das Zeichen $\Big/_{t=0}^{t=t}$ deutet an, dass die Differenz der hinter demselben stehenden Werthe für die Zeitmomente $t = t$ und $t = 0$ zu bilden ist.

Wählt man nun als Zeit t entweder bei periodischen Bewegungen die Dauer einer Periode, oder bei nicht periodischen eine so grosse Zeit t, dass die Zeiten, während welcher sich die Geschwindigkeiten oder die Coordinaten eines Punktes in demselben Sinne ändern, im Vergleich mit t verschwindend klein sind, so sind:

$$\frac{1}{t} \cdot \int_0^t \frac{m_i}{2} \cdot \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2 \cdot dt = \frac{m_i}{2} \cdot \overline{\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2}$$

und:

$$\frac{1}{2\,t} \int_0^t X_i \,.\, x_i \,.\, dt = \frac{1}{2} \cdot \overline{X_i \,.\, x_i}$$

Mittelwerthe, welche wir durch die rechts stehenden Formen angedeutet haben.

Der Ausdruck:

$$\frac{m_i}{4\,.\,t} \int_{t=0}^{t=t} \frac{d\,(x_i^2)}{dt}$$

wird bei periodischen Bewegungen, in welchen t gleich einem ganzen Vielfachen einer Periode genommen wird, ohnehin gleich Null, weil dann für $t = 0$ und $t = t$ der Werth dieser Grösse derselbe ist. Bei unregelmässigen, variirenden, aber stationären Bewegungen kann der Werth, mit dem $\frac{m_i}{4\,t}$ multiplicirt ist, nicht beliebig gross sein, sondern er wird, dem Begriffe der stationären Bewegung gemäss, nur innerhalb gewisser, nicht zu weiter Grenzen schwanken können. Wählt man dann t nur gross genug, so kann das Glied:

$$\frac{m_i}{4\,t} \cdot \int_{t=0}^{t=t} \frac{d\,(x_i^2)}{dt}$$

ebenfalls ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden. Geschieht dies, so erhält man:

$$\frac{m_i}{2} \cdot \overline{\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2} = -\frac{1}{2} \cdot \overline{X_i\,.\,x_i}.$$

Bildet man die entsprechenden Gleichungen auf genau dieselbe Weise auch für x_i, y_i und z_i, addirt dieselben und summirt schliesslich nach i, so ergiebt sich:

$$\sum_i \frac{m_i}{2} \cdot \overline{\left[\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_i}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz_i}{dt}\right)^2\right]}$$
$$= -\frac{1}{2} \cdot \sum_i \overline{(X_i\,.\,x_i + Y_i\,.\,y_i + Z_i\,.\,z_i)}$$

Das kann man mit Rücksicht auf die von uns gewählten symbolischen Bezeichnungen auch in der Form:

$$\overline{T} = \overline{V}$$

darstellen, und dies war die zu beweisende Gleichung 23).

Die Grösse V hängt, wie man sieht, wesentlich von den im Systeme wirksamen Kräften ab; sind bei gleichbleibenden Coordinaten die Kräfte n-mal so gross, so ist auch das Virial n-mal so gross [1]). Man kann daher den bewiesenen Satz auch so aussprechen, dass man sagt: Die mittlere lebendige Kraft einer stationären Bewegung ist unter gleichen Umständen den Kräften, welchen sie das Gleichgewicht hält, proportional.

---

[1]) Hierauf bezieht sich auch der Name Virial, den Clausius aus dem Worte vis, Kraft, abgeleitet hat.

Substituirt man für „mittlere lebendige Kraft des stationären Systemes" das Wort: „absolute Temperatur", welches mit ihm gleichbedeutend ist, so erhält man den früher von Clausius aufgestellten Satz:
Die wirksame Kraft der Wärme ist proportional der absoluten Temperatur.

7. Variirende Bewegung eines Punktes.

Wir betrachten zunächst der Einfachheit wegen einen Punkt, der sich in einer geschlossenen Bahn unter Einfluss einer Kraft bewegt, die ein Ergal besitzt, d. h. unter Einfluss einer Kraft, deren Componenten immer durch die negativen, partiellen Differentialquotienten einer Function dargestellt werden können.

Die Bewegung dieses Punktes soll eine unendlich kleine Aenderung erleiden, so dass der Punkt sich in einer neuen, von der vorigen unendlich wenig abweichenden Bahn bewegt. Diese Aenderung der Bewegung kann als Ursache haben: 1) eine unendlich kleine, plötzliche Aenderung der Geschwindigkeitscomponenten $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$; 2) eine Aenderung der Kraft, was z. B. auch auf die Weise möglich wäre, dass sich eine Constante im Ergal etwas ändert oder dass eine neue Kraft hinzutritt; endlich 3) eine Aenderung beider zugleich.

Wir bezeichnen hier ebenfalls mit dp die Veränderungen, welche eine Grösse p dadurch erleidet, dass sich t um dt ändert, dagegen mit δp die Aenderung, welche der Werth der Grösse p erfährt, wenn man von einer Bewegung zur anderen übergeht, so dass p der Werth von p in der ursprünglichen, $p + \delta p$ der entsprechende Werth in der geänderten Bewegung ist.

Um hierbei den Begriff „entsprechend" in zwei verschiedenen Bewegungen näher zu präcisiren, sehen wir zunächst als entsprechende Punkte zwei in beiden Bahnen unmittelbar neben einander liegende Punkte an. Ist nun i die Umlaufszeit des Punktes in der einen, i' in der anderen Bahn, so sehen wir die Zeiten t und t' als zwei entsprechende Zeiten, und die in beiden Bahnen von den Punkten zu diesen Zeiten angenommenen Lagen als entsprechende Lagen an, wenn:

$$\left.\begin{aligned} t &= i\,.\,\varphi \\ \text{und:}\quad t' &= i'\,.\,\varphi \end{aligned}\right\} \qquad \qquad 24)$$

ist, und φ in beiden Gleichungen denselben Werth hat.

Diese Grösse φ nennen wir die Phase der Bewegung. Während eines Umlaufes wächst sichtlich die Phase φ um eine Einheit.

Durch Subtraction dieser Gleichungen ergiebt sich:

$$t - t' = \varphi\,.\,(i - i').$$

Diese Differenzen, die hier auftreten, sind die Variationen von t und i, so dass man schreiben kann:

$$\delta t = \varphi \,.\, \delta i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 25)$$

Bei einer Variation von Gleichung 24) bleibt also φ constant. Aendert man dagegen t um dt, so bleibt i ungeändert und φ ändert sich um $d\varphi$, so dass man erhält:

$$dt = i \,.\, d\varphi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 26)$$

Bei einer Differentiation von 24) bleibt i constant.

Differentiirt man den Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} \cdot \delta x$$

nach φ, so ergiebt sich:

$$\frac{d^2 x}{dt \,.\, d\varphi} \cdot \delta x + \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d\,(\delta x)}{d\varphi}.$$

Da φ bei einer Variation constant bleibt, so kann man, wenn eine Grösse variirt und nach φ differentiirt wird, die Ordnung dieser Operation vertauschen. In obiger Gleichung erhält man demnach:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{dx}{dt} \cdot \delta x\right) = \frac{d^2 x}{dt \,.\, d\varphi} \cdot \delta x + \frac{dx}{dt} \cdot \delta\, \frac{dx}{d\varphi}.$$

Diese Gleichung kann man jedoch noch in eine Gestalt bringen, in der sie leichter verwendet werden kann. Es ist:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{dx}{dt} \cdot \delta x\right) = \frac{d^2 x}{dt^2} \cdot \frac{dt}{d\varphi} \cdot \delta x + \frac{dx}{dt} \cdot \delta \left(\frac{dx}{dt} \cdot \frac{dt}{d\varphi}\right),$$

und wenn man die angedeutete Variation im letzten Gliede ausführt:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{dx}{dt} \cdot \delta x\right) = \frac{d^2 x}{dt^2} \cdot \frac{dt}{d\varphi} \cdot \delta x + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \cdot \delta\, \frac{dt}{d\varphi} + \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dt}{d\varphi} \cdot \delta\, \frac{dx}{dt}.$$

Führt man hierin:

$$\frac{1}{2}\, \delta \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{dx}{dt} \cdot \delta\, \frac{dx}{dt}$$

und für $\dfrac{dt}{d\varphi}$ seinen Werth aus 26) ein, so ergiebt sich:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{dx}{dt} \cdot \delta x\right) = i \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} \cdot \delta x + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \cdot \delta i + \frac{1}{2} \cdot i \cdot \delta \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \,.\quad 27)$$

Wenn man diese Gleichung mit $d\varphi$ multiplicirt und von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 1$, also für einen ganzen Umlauf integrirt, so ergiebt sich:

$$\int_0^1 \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{dx}{dt} \cdot \delta x\right) \cdot d\varphi = \int_0^1 i \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} \cdot \delta x \,.\, d\varphi + \int_0^1 \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 .\, \delta i \,.\, d\varphi$$
$$+ \int_0^1 \frac{1}{2}\, i \,.\, \delta \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 .\, d\varphi.$$

Auf der linken Seite der Gleichung lässt sich die Integration sofort ausführen, und es ergiebt sich daselbst:

$$\int_0^1 \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{dx}{dt} \cdot \delta x\right) d\varphi = \Big/_0^1 \frac{dx}{dt} \cdot \delta x.$$

Unserer Voraussetzung nach soll nun aber der Endzustand mit dem Anfangszustande übereinstimmen. Daraus folgt, dass der unter dem Substitutionszeichen stehende Ausdruck verschwindet, dass also:

$$\Big/_0^1 \frac{dx}{dt} \cdot \delta x = 0$$

ist.

Wir haben früher bemerkt, dass man bei dem Differentiiren und somit auch beim Integriren die Grösse i und somit auch δi als constant anzusehen hat. Wenn aber ξ irgend eine von φ abhängige Grösse ist, so ist, weil:

$$d\varphi = \frac{dt}{i},$$

$$\int_0^1 \xi \,.\, d\varphi = \frac{1}{i} \cdot \int_0^i \xi \,.\, dt = \overline{\xi} \quad \ldots \ldots \quad 28)$$

gleich dem Mittelwerthe $\overline{\xi}$ der Grösse ξ.

Berücksichtigen wir dies, so ergiebt sich aus der Gleichung 27):

$$0 = i \cdot \overline{\frac{d^2x}{dt^2} \cdot \delta x} + \frac{1}{2}\, i \,.\, \overline{\delta\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} \,.\, \delta i.$$

Beachtet man ferner, dass der Mittelwerth einer Variation gleich der Variation des Mittelwerthes ist, dass also in vorstehender Gleichung:

$$\overline{\delta\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = \delta\,\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}.$$

sein muss und dividiren wir beiderseitig durch i, so finden wir:

$$0 = \overline{\frac{d^2x}{dt^2} \cdot \delta x} + \frac{1}{2} \cdot \delta\,\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} \cdot \frac{\delta i}{i}.$$

Hierfür aber kann man schreiben:

$$-\overline{\frac{d^2x}{dt^2} \cdot \delta x} = \frac{1}{2} \cdot \delta\,\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} \,.\, \delta\, lognat\, i \quad \ldots \quad 29)$$

Bildet man die ganz entsprechenden Gleichungen auch für die y und z und addirt dieselben, so ergiebt sich:

$$- \overline{\left(\frac{d^2x}{dt^2} \cdot \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \cdot \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \cdot \delta z\right)}$$
$$= \frac{1}{2}\left[\delta\, \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \delta\, \overline{\left(\frac{dy}{dt}\right)^2} + \delta\, \overline{\left(\frac{dz}{dt}\right)^2}\right]$$
$$+ \left[\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dy}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dz}{dt}\right)^2}\right] \cdot \delta \text{ lognat } i.$$

Beachtet man ferner, dass die Summe von Mittelwerthen gleich dem Mittelwerthe der Summe sein muss, und führt die Geschwindigkeit v des Punktes:

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2$$

ein, so folgt:

$$- \overline{\left(\frac{d^2x}{dt^2} \cdot \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \cdot \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \cdot \delta z\right)} = \frac{1}{2}\, \overline{\delta v^2} + \overline{v^2} \,.\, \delta \text{ lognat } i.$$

Multiplicirt man endlich noch beiderseitig mit der Masse m des materiellen Punktes und führt die Componenten X, Y, Z der Resultante der auf diesen Punkt wirkenden Kräfte ein und beachtet, dass:

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = h$$

ist, so ergiebt sich:

$$- \overline{(X \,.\, \delta x + Y \,.\, \delta y + Z \,.\, \delta z)} = h + 2\, h \,.\, \text{lognat } i \quad . \quad 30)$$

Bezeichnen wir aber wiederum die Function, deren negativer partieller Differentialquotient nach einer Richtung die Kraft nach dieser Richtung ergiebt, mit dem Namen Kräftefunction, Ergal oder potentielle Energie und charakterisiren sie durch den Buchstaben U, so ist:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = -X, \; \frac{\partial U}{\partial y} = -Y, \; \frac{\partial U}{\partial z} = -Z \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 31)$$

und demnach:

$$-(X \,.\, \delta x + Y \,.\, \delta y + Z \,.\, \delta z) = \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \delta x + \frac{\partial U}{\partial y} \cdot \delta y + \frac{\partial U}{\partial z} \cdot \delta z.$$

Der auf der rechten Seite stehende Ausdruck ist aber einfach: δU.

Wenn man endlich zu den Mittelwerthen übergeht, erkennt man, dass:

$$- \overline{(X \,.\, \delta x + Y \,.\, \delta y + Z \,.\, \delta z)} = \overline{\delta U} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 32)$$

gesetzt werden kann.

In Folge dessen nimmt die Gleichung 30) die übersichtlichere Form

$$\delta\, \overline{U} = h + 2\, h \,.\, \delta \text{ lognat } i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 33)$$

an.

Clausius weist nun weiter nach, dass man für $\overline{\delta U}$ immer die Ar-

beit δL setzen kann, welche bei dem Uebergange aus dem einen stationären Zustande in den anderen geleistet wird.

Gilt in der geänderten Bewegung noch dieselbe Kräftefunction, wie in der ursprünglichen Bewegung, so ist ohne Weiteres:

$$\overline{\delta U} = \delta L \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 34)$$

Wenn dagegen bei der Aenderung der Bewegung eine Aenderung des Ergals stattfindet, vielleicht dadurch, dass sich Constanten, die im Ergale vorkommen, geändert haben, so muss die Richtigkeit obiger Gleichung besonders nachgewiesen werden.

Nehmen wir an, dass während eines Umlaufes das Ergal stetig von U bis $U + \mu . V$ wachse, wobei V eine andere Function der Coordinaten und μ ein unendlich kleiner, constanter Factor sein soll. Hierauf aber soll das Ergal diesen geänderten Werth in den folgenden Umläufen beibehalten. Während der Zeit i ändert sich das Ergal um $\mu . V$, mithin in dem Zeitelemente dt um $\frac{\mu . V}{i} \cdot dt$; während eines Phasenelementes $d\varphi$ ändert sich also das Ergal um $\mu . V . d\varphi$.

Wir betrachten nunmehr den beweglichen Punkt von einem Zeitpunkte an, in dem seine Phase gerade φ_1 ist, und verfolgen ihn zwei ganze Umläufe, also die Zeit $2\,i$ hindurch. Diese zwei Umläufe umfassen: 1) den noch übrigen Theil des schon begonnenen Umlaufes in der ursprünglichen Bahn, 2) den Umlauf, in welchem sich das Ergal um $\mu . V$ ändert, und 3) den Anfang des neuen Umlaufes in der neuen Bahn, bis wieder die Phase gleich φ_1 geworden ist.

Die während dieser Zeit $2\,i$ geleistete Arbeit zerfällt in zwei Theile. Der eine Theil entspricht der Aenderung der Bahn, der andere der Aenderung des Ergales. Besitzt das Ergal am Anfange der betrachteten Zeit bei der Phase φ_1 den Werth U_1, und in der geänderten Bahn, bei eben dieser Phase den Werth $U_1 + \delta U_1$, so ist der erste Theil der Arbeit δU_1. Für die Bestimmung des zweiten Theiles denken wir uns den Zuwachs $\mu . V$ des Ergales in unendlich viele kleine Theile zerlegt und betrachten, wie das bei solchen Untersuchungen immer geschieht, während eines solchen Zeitelementes das Ergal als constant. Während die Phase φ um $d\varphi$ gewachsen ist, wird der Zuwachs des Ergales:

$$\mu . d\varphi . (V_1 - V)$$

betragen, wenn V und V_1 diejenigen Werthe von V sind, welche bei den Phasen φ und φ_1 stattfinden, und wenn von unendlich kleinen Grössen höherer Ordnung abgesehen wird.

Um nun den ganzen Zuwachs des Ergals zu erhalten, müssen wir über einen ganzen Umlauf, also für φ von 0 bis 1 integriren.

Nun ist aber:

$$\int_0^1 \mu . (V_1 - V) \cdot d\varphi = \int_0^1 \mu . V_1 . d\varphi - \frac{\mu}{i} \int_0^i V . dt.$$

V_1 ist aber von φ unabhängig, daher giebt das erste Integral einfach $\mu \,.\, V_1$, dagegen ist das zweite Integral der Mittelwerth $\mu \,.\, \overline{V}$; demnach ist die zweite Arbeitsgrösse:

$$\mu \,.\, (V_1 - \overline{V}),$$

und somit ist die der Phase φ_1 entsprechende Arbeitsvariation gleich:

$$\delta U_1 + \mu \,.\, (V_1 - \overline{V}).$$

Um nun die ganze Arbeit zu erhalten, welche bei der gesammten Aenderung der stationären Bewegung geleistet wird, so müssen wir diese jetzt berechnete Variation noch mit $d\varphi_1$ multipliciren und über einen ganzen Umlauf integriren. Wir erhalten also:

$$\delta L = \int_0^1 \delta U_1 \,.\, d\varphi_1 + \mu \,.\int_0^1 (V_1 - \overline{V}) \,.\, d\varphi_1,$$

oder, wenn wir ausintegriren und das Integral der Variation durch die Variation des Integrales ersetzen, was hier nach Seite 441, Zeile 14 v. o. statthaft ist:

$$\delta L = \delta\left(\frac{1}{i}\int_0^i U_1 \,.\, dt\right) + \mu \,.\, \left\{\frac{1}{i}\int_0^i V_1 \,.\, dt - \frac{1}{i}\int_0^i \overline{V} \,.\, dt\right\}.$$

Hierin ist unserem Begriffe vom Mittelwerthe einer Grösse während eines Umlaufes entsprechend:

$$\delta\left(\frac{1}{i}\int_0^i U_1 \,.\, dt\right) = \delta \overline{U}$$

$$\frac{1}{i}\int_0^i V_1 \,.\, dt = \overline{V}$$

und:

$$\frac{1}{i}\int_0^i \overline{V} \,.\, dt$$

bleibt einfach $\overline{V}$.

Setzt man dies ein, so ergiebt sich:

$$\delta L = \delta \overline{U} - \mu \,.\, (\overline{V} - \overline{V}),$$

mithin:

$$\delta L = \delta \overline{U}. \qquad \qquad 34)$$

Clausius untersucht endlich noch einen dritten Fall; er nimmt an, dass statt eines Punktes unendlich viele bewegte Punkte vorhanden sind, deren Bewegungen im Wesentlichen unter gleichen Umständen, aber mit verschiedenen Phasen stattfinden. Wenn nun zu einer beliebigen Zeit t das Ergal sich von U in $U + \mu \,.\, V$ ändert, so muss für jeden Punkt an

der Stelle von $\mu . (\overline{V} - \overline{V})$ eine Grösse von der Form $\mu . (\overline{V} - V)$ gebildet werden, worin V den der Zeit t entsprechenden Werth der Function V darstellt. Diese Grösse hat je nach der Phase, welche der Punkt gerade zur Zeit t besitzt, bald einen grösseren bald einen kleineren Werth. Bildet man aber den Mittelwerth der Grösse $\mu . (\overline{V} - V)$ für alle Punkte, so tritt als die Summe aller der Werthe von V wiederum der Mittelwerth $\overline{V}$ auf, so dass man abermals $\mu . (\overline{V} - \overline{V})$ erhält, was aus der Rechnung fällt.

Mit Rücksicht auf die drei untersuchten Fälle können wir demnach ganz allgemein setzen:

$$\delta L = \delta h + 2\, h . \delta \, lognat \; i \quad \ldots\ldots\ldots \quad 35)$$

Durch diese Gleichung ist man im Stande, die mechanische Arbeit, welche beim Uebergange von einer stationären Bewegung in eine andere, unendlich wenig von ihr verschiedene geleistet wird, zu bestimmen, auch wenn man die Bewegung selbst nicht vollständig kennt. Es genügt, wenn man die mittlere lebendige Kraft, ihre Variation und die Umlaufszeit kennt.

Man kann der Gleichung 35) übrigens noch eine etwas bequemere Gestalt geben, nämlich:

$$\delta L = h . \left(\frac{\delta h}{h} + 2 . \delta \, lognat \; i\right)$$

oder:

$$\delta L = h . (\delta \, lognat \; h + 2 . \delta . lognat \; i),$$

ferner:

$$\delta L = h . \delta \, (lognat \; h + 2 . lognat \; i),$$

und endlich:

$$\delta L = h . \delta \, lognat \, (h . i^2) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 36)$$

Vergleicht man dies mit der Form 21), Seite 437:

$$\delta L = C . h . dZ,$$

so sieht man, da h in beiden Gleichungen ganz gleichbedeutend ist, dass $C . Z$ in 21) genau dieselbe Rolle spielt, wie die Grösse $lognat \, (h . i^2)$ in 36); Z aber ist die Grösse, welche Clausius mit dem Namen Disgregation belegt hat.

Hierauf geht Clausius zu einigen Betrachtungen über den Zusammenhang dieses in Formel 36) ausgedrückten mechanischen Satzes mit dem dynamischen Principe der kleinsten Wirkung über, wir können diese aber füglich übergehen, da es sich für uns lediglich um die Ableitung des zweiten Hauptsatzes, nicht aber um die Gewinnung allgemeiner mechanischer Gesichtspunkte handelt [1]).

Die oben gewonnenen Resultate wollen wir nun bei einem Punkt-

[1]) Man sehe die Originalabhandlung: Pogg. Ann. Bd. 142, S. 448 bis 450.

systeme zur Anwendung bringen, welches sich unter Einfluss innerer und äusserer Kräfte in stationärer Weise bewegt. Dabei soll angenommen werden, dass die Kräfte ein Ergal haben, d. h. dass die Arbeit, welche bei einer unendlich kleinen Lagenänderung der Punkte von sämmtlichen Kräften gethan wird, durch das negative Differential einer Function sämmtlicher Coordinaten ausgedrückt werden kann.

Wenn die stationäre Bewegung in eine andere übergeht, so soll das Ergal durch Aenderung der Constanten, die in ihm vorkommen, ebenfalls geändert werden. Ferner nimmt Clausius an, dass in dem Systeme zwar Punkte verschiedener Art vorkommen sollen, dass aber von jeder Art eine sehr grosse Anzahl vorhanden sind, und dass es immer eine sehr grosse Anzahl von Punkten giebt, welche unter dem Einflusse gleicher Kräfte gleiche Bewegungszustände besitzen, die sich nur durch verschiedene Phasen von einander unterscheiden.

Endlich macht Clausius zunächst noch eine Annahme, die er später, der Allgemeinheit wegen, wieder fallen lässt, dass nämlich alle Punkte sich in geschlossenen Bahnen bewegen. Alle die Punkte, welche sich in gleicher Weise bewegen, sollen gleiche Bahnen beschreiben und gleiche Umlaufszeit besitzen. Viele andere Punkte sollen wieder unter sich gleiche, aber von den vorigen verschiedene Bahnen mit einer gemeinsamen Umlaufszeit durchlaufen.

Wenn die stationäre Bewegung in eine andere stationäre Bewegung übergeht, so ändern sich hierbei zwar Bahnen und Umlaufszeiten, aber wieder sollen nur geschlossene Bahnen mit bestimmten Umlaufszeiten vorkommen, von denen jede für eine grosse Anzahl von Punkten gilt.

Es wird nun wieder ähnlich wie vorher bei einem Punkte verfahren.

Das Product $m \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \delta x$, wobei δx wieder den Unterschied zwischen dem Werthe von x in der alten und x in der neuen Bahn bedeutet, nimmt nach jedem ganzen Umlauf in einer geschlossenen Bahn denselben Werth wieder an, so dass man für jeden Punkt schreiben kann:

$$\int_0^i \frac{d}{dt}\left(m \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \delta x\right) dt = 0.$$

Betrachten wir aber alle Punkte gleichzeitig, welche sich in der nämlichen Weise bewegen, so können wir behaupten, dass die Summe $\Sigma\, m \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \delta x$ einen constanten Werth besitzen wird, da unter einer gewissen Zahl von Punkten jede Phase nach dem Gesetze der grossen Zahlen durch gleichviel Punkte vertreten sein wird.

Die Summe $\Sigma\, m \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \delta x$ wird sich also mit der Zeit nicht merklich ändern, es wird:

$$\frac{d\,\Sigma\, m \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \delta x}{dt} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 37)$$

gesetzt werden können. Diese Summe kann man übrigens sofort auf alle Punkte des Körpers erstrecken, da von jeder Gruppe, die sich in gleicher Weise bewegt, eine so grosse Anzahl von Punkten vorhanden sein soll, dass das Gesetz der grossen Zahlen gilt.

Wenn man die auf der linken Seite angedeutete Differentiation ausführt, ergiebt sich:

$$\sum m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} \cdot \delta x + \sum m \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d\,(\delta x)}{dt} = 0 \quad \ldots \quad 38)$$

In dem letzten Gliede kann man setzen:

$$\frac{d\,(\delta x)}{dt} = \frac{\partial\, \delta x}{\partial \varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial\, \delta x}{\partial \varphi} \cdot \frac{1}{i} = \frac{1}{i} \cdot \delta \left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right),$$

denn bei einer Variation bleibt die Phase φ ungeändert, mithin kann man in der vorletzten Form Differentiations- und Variationszeichen ohne Fehler vertauschen. Schliesslich ersetzen wir wieder die Differentiation nach φ durch eine solche nach t und erhalten:

$$\frac{d\,(\delta x)}{dt} = \frac{1}{i} \cdot \delta \left(i \cdot \frac{dx}{dt}\right).$$

Diese angedeutete Variation wird ebenfalls ausgerechnet, so dass sich ergiebt:

$$\frac{d\,(\delta x)}{dt} = \frac{1}{i} \cdot \left(i \,.\, \delta \frac{dx}{dt} + \frac{dx}{dt} \cdot \delta i\right)$$

oder:

$$\frac{d\,(\delta x)}{dt} = \delta \left(\frac{dx}{dt}\right) + \frac{dx}{dt} \cdot \delta \text{ lognat } i.$$

Wenn man diese Entwickelungen nun in 38) einführt, erhält man:

$$\sum m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} \cdot \delta x + \sum m \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \delta \left(\frac{dx}{dt}\right)$$
$$+ \sum m \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \cdot \delta \text{ lognat } i = 0$$

oder:

$$- \sum m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} \cdot \delta x = \sum \frac{m}{2} \cdot \delta \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$
$$+ \sum 2 \cdot \frac{m}{2} \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 . \delta \text{ lognat } i \quad \ldots\ldots \quad 39)$$

Ganz ähnliche Gleichungen lassen sich genau in derselben Weise für y und z ableiten. Diese würden lauten:

$$-\sum m \cdot \frac{d^2y}{dt^2} \cdot \delta y = \sum \frac{m}{2} \cdot \delta \left(\frac{dy}{dt}\right)^2$$
$$+ \sum 2 \cdot \frac{m}{2} \cdot \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 . \delta \; lognat \; i$$

und:

$$-\sum m \cdot \frac{d^2z}{dt^2} \cdot \delta z = \sum \frac{m}{2} \cdot \delta \left(\frac{dz}{dt}\right)^2$$
$$+ \sum 2 \cdot \frac{m}{2} \cdot \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \cdot \delta \; lognat \; i.$$

Addirt man alle drei Gleichungen und führt, wie schon früher (Seite 443), die Grösse v und die Kraftcomponenten X, Y, Z ein, so ergiebt sich:

$$-\sum (X . \delta x + Y . \delta y + Z . \delta z) = \sum \frac{m}{2} \cdot \delta \, (v^2)$$
$$+ \sum 2 \, . \, \frac{m}{2} \cdot v^2 \, . \, \delta \; lognat \; i. \quad \ldots \ldots \quad 40)$$

Wir haben nun früher gesehen (Seite 445, Zeile 5 v. u. bis Zeile 8 f. S.), dass für eine sehr grosse Zahl von Punkten, die sich in verschiedenen Phasen befinden, alle Phasen zu jeder Zeit in gleicher Anzahl vorhanden sind, und dass der Unterschied des Ergales für die Mittelwerthe verschwindet. Man kann daher, soweit es sich um den Mittelwerth handelt, die nur durch die Lageñänderung der Punkte bedingte Variation des Ergales δU als den Ausdruck der Arbeit δL betrachten.

Wir können daher, wie schon früher bei eiñem Punkte, setzen:

$$\delta L = \sum \frac{m}{2} \cdot \delta \, (v^2) + \sum 2 \cdot \frac{m}{2} \cdot v^2 \cdot \delta \; lognat \; i \quad . \; . \quad 41)$$

Nach Ableitung dieser Gleichung lässt Clausius die eine Voraussetzung, welche der Ableitung von 41) zu Grunde lag, wieder fallen. Er sieht nämlich davon ab, dass die Punkte geschlossene Bahnen durchlaufen sollten.

Unter i' versteht er dann die Zeit, während welcher sich ein Punkt in der Richtung der einen Coordinatenaxe nach der positiven Seite hin und nach der negativen Seite zurück bewegt, bis er wieder umkehrt, um den Weg von Neuem zu beginnen. Es liegt im Begriffe der stationären Bewegung, dass diese Hin- und Herbewegung, wenn auch nicht jedes einzelnen Punktes, so doch aller sich gleich bewegenden Punkte, mit einer gewissen Gleichförmigkeit sich wiederholt. Die mittlere Zeitdauer i' einer solchen Bewegungsperiode wird nun ebenfalls die Gleichung 39) erfüllen. Stellt man nun die entsprechenden Gleichungen auch für y und z auf, so kann man ferner noch annehmen, dass die Grösse $\delta \; lognat \; i'$ für alle drei Coordinatenaxen einen übereinstimmenden Werth habe. Es kann daher für jede Punktgruppe gleicher Bewegung

und schliesslich auch für alle Punktgruppen und somit für ein ganzes, in stationärer Bewegung begriffenes System, die Gleichung 41):

$$\delta L = \sum \frac{m}{2} \cdot \delta (v^2) + \sum 2 \cdot \frac{m}{2} \cdot v^2 \,.\, \delta \, lognat \, i$$

als gültig angesehen werden.

Es muss übrigens hier bemerkt werden, dass für die verschiedenen Gruppen von Punkten sowohl v als auch i verschieden sein wird.

Die verschiedenen zu einem Systeme gehörigen Punkte stehen aber alle unter einander in Wechselwirkung, die Veränderung der lebendigen Kraft der einen wird auch eine solche der anderen nach sich ziehen, denn erst nachdem zwischen den lebendigen Kräften ein neues dynamisches Gleichgewicht hergestellt worden ist, wird die Bewegung von Neuem stationär sein.

Clausius macht die aus dem eben angeführten Grunde sehr wahrscheinliche Annahme, dass zwischen den lebendigen Kräften der verschiedenen Punkte immer ein constantes Verhältniss bestehe, welches sich bei jeder Aenderung der lebendigen Kräfte immer wieder herstellt. Dann kann die mittlere lebendige Kraft jedes Punktes durch ein Product von der Form $c \,.\, T$ dargestellt werden [1]), worin c eine, für jede Punktart verschiedene, bestimmte Constante, und T eine veränderliche, aber für alle Punkte gemeinsame Grösse ist.

Setzt man dies in 41) ein, so ergiebt sich:

$$\delta L = \sum c \,.\, \delta \, T + \sum 2 \, c T \,.\, \delta \, lognat \, i \quad . \; . \; . \; . \quad 42)$$

Hebt man auf der rechten Seite den in allen Gliedern jeder Summe gleichen Factor T aus, so ergiebt sich:

$$\delta L = T \,.\, \left\{ \sum c \,.\, \delta \, lognat \, T + \sum c \,.\, \delta \, lognat \, i^2 \right\},$$

oder, wenn man das Variationszeichen vor die Summe setzt:

$$\delta L = T \,.\, \delta \left\{ \sum c \,.\, [lognat \, T + lognat \, i^2] \right\},$$

woraus schliesslich:

$$\delta L = T \,.\, \delta \sum c \,.\, lognat \, (T \,.\, i^2) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 43)$$

folgt.

Nehmen wir wieder, wie immer in der mechanischen Wärmetheorie, an, dass die absolute Temperatur der lebendigen Kraft der stationären Bewegung der Moleküle des Körpers proportional ist, so stimmt die Gleichung 43) in der Form vollkommen mit der Gleichung 4):

$$dL = J \,.\, T \,.\, dZ \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 4)$$

überein, um deren mechanische Begründung es sich handelte.

---

[1]) Man sehe im nächsten Abschnitte den die Boltzmann'sche Entwickelung dieses Satzes betreffenden Theil, S. 456.

Gleichzeitig ergiebt sich, dass die Disgregation Z eines Körpers:

$$Z = C \,.\, \sum c \,.\, log\, (T \,.\, i^2) \quad \ldots\ldots \quad 44)$$

ist.

Wir wollen nun auch die eigentliche Fundamentalgleichung des zweiten Hauptsatzes ableiten.

Denken wir uns, dass auf ein System in stationärer Bewegung begriffener Punkte eine Zeit hindurch eine äussere Kraft gewirkt hat, dass dann aber das System wieder sich selbst überlassen bleibt, so wird während dieser Zeit dem Systeme eine gewisse Menge lebendiger Kraft δq mitgetheilt worden sein. Ein Theil δh von δq wird zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung, ein anderer Theil δL wird zur Hervorbringung äusserer Arbeit verwendet werden:

Dann ist:

$$\delta q = \delta h + \delta L \quad \ldots\ldots\ldots \quad 45)$$

oder, wenn man für h den Werth der lebendigen Kraft des Systemes $\sum c \,.\, T$ einführt:

$$\delta q = \delta \sum c \,.\, T + \delta L.$$

Hierfür erhält man, wenn für δL der Werth aus 42) eingesetzt wird, und man die im ersten Gliede angedeutete Variation ausführt:

$$\delta q = \sum c \,.\, \delta T + \sum c \,.\, \delta T + T \,.\, \sum 2 \,.\, c \,.\, \delta\, lognat\, i$$

oder:

$$\delta q = T \,.\, \left\{ \sum 2 \,.\, c \cdot \frac{\delta T}{T} + \sum 2 \,.\, c \,.\, \delta\, lognat\, i \right\}.$$

Wird schliesslich in ähnlicher Weise verfahren, wie schon mehrfach geschehen ist, so wird man:

$$\delta q = T \,.\, \delta \sum 2 \,.\, c \,.\, lognat\, (T \,.\, i)$$

erhalten.

Versteht man auch hier unter T die absolute Temperatur, was höchstens die rechte Seite um einen constanten Factor C ändert, und setzt $\frac{\delta q}{J}$, die in Wärmemaass gemessene, lebendige Kraft:

$$\frac{\delta q}{J} = \delta Q,$$

so ergiebt sich:

$$\frac{\delta Q}{T} = C \,.\, \delta \sum 2 \,.\, c \,.\, lognat\, (T \,.\, i),$$

wobei δQ die zugeführte Wärme, T die absolute Temperatur bedeutet, bei der δQ mitgetheilt worden ist.

Der links stehende Ausdruck ist dann die Grösse, welche Clausius mit dem Namen Entropie belegt hat. Die Engländer [1]) bezeichnen bekanntlich den negativen Werth dieser Grösse mit diesem Ausdrucke.

Nunmehr kann man das Variationszeichen δ auch durch das Differentialzeichen d ersetzen, da von den beiden früher neben einander betrachteten Vorgängen (der Veränderung während einer stationären Bewegung und dem Uebergange aus einer stationären Bewegung in eine andere), zu deren Unterscheidung zwei Zeichen nöthig waren, der erstere nicht mehr in Betracht kommt.

Mithin ist:

$$\frac{dQ}{T} = C \,.\, d \sum 2 \,.\, c \,.\, lognat\, (T \,.\, i) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 46)$$

Denken wir uns dann die Gleichung über einen vollkommenen Kreisprocess integrirt, so befinden sich am Anfange und Ende des ganzen Vorganges alle Punkte in denselben Lagen und Bewegungszuständen, demnach muss am Anfange und Ende eines vollständigen, umkehrbaren Kreisprocesses der hinter dem Differentialzeichen stehende Betrag der Entropie denselben Werth haben. Die rechte Seite muss mithin bei der Integration verschwinden.

Wir kommen demnach für einen vollständigen, umkehrbaren Kreisprocess zu dem Schlusse:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

und das ist wiederum die Fundamentalformel des zweiten Hauptsatzes.

Damit ist dann gleichzeitig sowohl die Richtigkeit des Clausius'schen Grundsatzes: dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, als auch die Richtigkeit der am Anfange dieses Paragraphen erwähnten Annahme nachgewiesen:

Die Arbeit, welche die Wärme bei einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, ist der absoluten Temperatur proportional.

8. Ueber die gegenseitige Stellung der Arbeiten von L. Boltzmann und R. Clausius.

Schon im ersten Paragraphen dieses Capitels erwähnten wir, dass L. Boltzmann in seiner Abhandlung: „Ueber die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie" [2]) durch Rech-

[1]) Tait, Sketch of Thermodynamics, Edinburgh 1868, S. 27.

[2]) Sitzungsberichte der k. k. Akademie zu Wien. Berichte der naturwissenschaftl.-physik. Classe. Bd. 53, S. 195 bis 220.

nungen, welche denen ähnlich sind, mit deren Hülfe man das dynamische Princip der kleinsten Wirkung abzuleiten pflegt, den zweiten Hauptsatz aus mechanischen Principien hergeleitet habe. Die Gleichungen, zu welchen Boltzmann gelangt, sind in vielen Stücken nahezu dieselben, welche fünf Jahre später Clausius unabhängig von Boltzmann aufgestellt und damit den zweiten Hauptsatz auf mechanische Sätze zurückgeführt hat.

Wir haben jedoch vorgezogen, ohne damit der Priorität des Herrn Boltzmann im Mindesten zu nahe zu treten, an dieser Stelle die Clausius'schen Entwickelungen aufzunehmen, weil sie in wesentlichen Punkten allgemeiner als die Boltzmann'schen sind, so dass sie die letzteren als specielle Fälle mit umfassen.

Die Aufführung der wesentlichsten Unterscheidungsmomente, welche von Boltzmann [1]) und Clausius [2]) in einer kleinen Prioritätserörterung namhaft gemacht worden sind, wird wesentlich zur weiteren Klarstellung der ziemlich schwierigen Operationen und Begriffe der Clausius'schen Abhandlung, welche wir im vorigen Paragraphen reproducirt haben, mit beitragen.

Ganz besonders geeignet scheint Boltzmann's [3]) Ableitung des Temperaturbegriffes zu sein, um an dieser Stelle, an der auf die mechanischen Vorgänge, auf welche wir die Wärmeerscheinungen zurückgeführt haben, noch nicht näher eingegangen werden kann, den Satz noch mehr klar zu stellen, dass die absolute Temperatur eines Körpers der lebendigen Kraft proportional sei. Zunächst sucht Boltzmann die Bedingung auf, welche stattfinden muss, damit zwischen zwei Molekülen m und M an der Grenzfläche zweier Körper ein Temperaturgleichgewicht bestehen kann, damit also das Molekül m von dem Moleküle M keine lebendige Kraft erhält und umgekehrt. Boltzmann geht von der etwas sehr speciellen Annahme aus, dass am Anfange und zu Ende der Zeit i die Summe der lebendigen Kräfte der Moleküle, sowie die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes beider nach einer beliebigen Richtung wieder denselben Werth haben solle. Dann müssen, wenn c und C und respective v und V die Geschwindigkeiten der Moleküle im Anfange und am Schlusse der Zeit i sind, wenn φ und Φ die Winkel bedeuten, welche die Geschwindigkeiten c und C mit der X-Axe des Coordinatensystemes einschliessen, wenn ferner ϑ und Θ die Winkel bezeichnen, welche von den durch die Richtungen von c und C und die X-Axe gelegten Ebenen und der XZ-Ebene eingeschlossen

---

[1]) Boltzmann, Die Priorität der Auffindung der Beziehungen zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und dem Principe der kleinsten Wirkung. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 211 bis 230.

[2]) Clausius, Bemerkungen zu der Prioritätsreclamation des Herrn Boltzmann. Pogg. Ann. Bd. 149, S. 265 bis 274.

[3]) Boltzmann, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, naturw.-phys. Classe, Bd. 53, S. 195 bis 201.

werden, wenn endlich φ', Φ', ϑ' und Θ' die entsprechenden Winkel am Ende der Zeit t sein sollen, folgende Gleichungen gelten:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} + \frac{m \cdot V^2}{2} = \frac{m \cdot c^2}{2} + \frac{m \cdot C^2}{2} \quad \ldots \ldots \quad 47)$$

$$m \cdot v \cdot \cos\varphi' + M \cdot V \cdot \cos\Phi' = m \cdot c \cdot \cos\varphi + M \cdot C \cos\Phi \;.\; 48)$$

und:

$$\left.\begin{array}{l} m \cdot v \cdot \sin\varphi' \cdot \cos\vartheta' + M \cdot V \cdot \sin\Phi' \cdot \cos\theta' \\ \quad = m \cdot c \cdot \sin\varphi \cdot \cos\vartheta + M \cdot C \cdot \sin\Phi \cdot \cos\theta \\ m \cdot v \cdot \sin\varphi' \cdot \sin\vartheta' + M \cdot V \cdot \sin\Phi' \cdot \cos\theta' \\ \quad = m \cdot c \cdot \sin\varphi \cdot \sin\vartheta + M \cdot C \cdot \sin\Phi \cdot \cos\theta \end{array}\right\} \quad \ldots \quad 49)$$

Hierauf wird die Lage des Coordinatensystemes so gewählt, dass:

$$\left.\begin{array}{l} m \cdot v \cdot \sin\varphi' \cdot \cos\vartheta' = m \cdot c \cdot \sin\varphi \cdot \cos\vartheta \\ \text{und:} \\ m \cdot v \cdot \sin\varphi' \cdot \sin\vartheta' = m \cdot c \cdot \sin\varphi \cdot \sin\vartheta \end{array}\right\} \quad \ldots \quad 50)$$

wird.

Dann folgt unmittelbar aus 49), dass auch:

$$\left.\begin{array}{l} M \cdot V \cdot \sin\Phi' \cdot \cos\theta' = M \cdot C \cdot \sin\Phi \cdot \cos\theta \\ \text{und:} \\ M \cdot V \cdot \sin\Phi' \cdot \sin\theta' = M \cdot C \cdot \sin\Phi \cdot \sin\theta \end{array}\right\} \quad \ldots \quad 51)$$

sein muss.

Wenn man die Gleichungspaare 50) und 51) quadrirt und addirt, und beiderseitig durch 2 m dividirt, so folgt:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} \cdot \sin^2\varphi' = \frac{m \cdot c^2}{2} \cdot \sin^2\varphi$$

und:

$$\frac{M \cdot V^2}{2} \cdot \sin^2\Phi' = \frac{M \cdot C^2}{2} \cdot \sin^2\Phi.$$

Addirt man alsdann auch noch diese beiden Gleichungen, so ergiebt sich:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} \cdot \sin^2\varphi' + \frac{M\, V^2}{2} \cdot \sin^2\Phi' = \frac{m \cdot c^2}{2} \cdot \sin^2\varphi + \frac{M \cdot C^2}{2} \cdot \sin^2\Phi \quad \ldots \ldots \quad 52)$$

Die dem Atome m zugeführte lebendige Kraft δh kann daher sowohl durch:

$$\delta h = \frac{m \cdot v^2}{2} - \frac{m \cdot c^2}{2},$$

als auch durch:

$$\delta h = \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot \cos^2\varphi' - \frac{m \cdot c^2}{2} \cdot \cos^2\varphi \quad \ldots \quad 53)$$

dargestellt werden.

Wenn man nunmehr aus 52) und 48) einmal V und dann v eliminirt, so ergiebt sich:

$$v \cdot \cos \varphi' = c \cdot \cos \varphi$$
$$V \cdot \cos \Phi' = C \cdot \cos \Phi$$

und:

$$v \cdot \cos \varphi' = \frac{2 \cdot M \cdot C \cdot \cos \Phi + (m - M) \cdot c \cdot \cos \varphi}{m + M}$$
$$V \cdot \cos \Phi' = \frac{2 \cdot m \cdot c \cdot \cos \varphi + (m - M) \cdot C \cdot \cos \Phi}{m + M}.$$

Substituirt man den zuletzt erhaltenen Werth von v in 53), so erhält man:

$$\delta h = \frac{2 \cdot m \cdot M}{(m + M)^2} \cdot [M \cdot C^2 \cdot \cos^2 \Phi - m \cdot c^2 \cdot \cos^2 \varphi + (m - M) \cdot c \cdot C \cdot \cos \varphi \cdot \cos \Phi] \quad \ldots \ldots \quad 54)$$

Nach der Zeit i beginnt nun derselbe Vorgang von Neuem, nur spielen dann v und V dieselbe Rolle, wie jetzt c und C. Es fragt sich, unter welcher Bedingung die an m mitgetheilte lebendige Kraft im Mittel gleich Null sein wird.

Bei der vollkommenen Regellosigkeit, die wir für Wärmeschwingungen annehmen müssen, ist man gezwungen anzunehmen, dass allmälig die Geschwindigkeiten c und C alle möglichen Winkel gegen die X-Axe des Coordinatensystemes annehmen können.

Um nun den Mittelwerth von δh, also $\overline{\delta h}$, zu bestimmen, muss man annehmen, dass die Anzahl der Bewegungsrichtungen, die mit der X-Axe Winkel bilden, welche zwischen den Werthen φ und $\varphi + d\varphi$ liegen, zur Anzahl aller vorhandenen Bewegungsrichtungen in demselben Verhältnisse stehen, wie der Inhalt einer Kugelzone, deren Grenzkreise den Winkeln φ und $\varphi + d\varphi$ entsprechen, zum Flächeninhalte der Kugel. Diese Kugelzone verhält sich aber zur Kugeloberfläche wie:

$$2 \cdot \pi \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi \text{ zu } 4 \cdot \pi.$$

Will man nunmehr $\overline{\delta h}$ bestimmen, so wird man also die Gleichung 54) mit $\frac{\sin \varphi \cdot d\varphi}{2}$ multipliciren und nach φ von 0 bis π integriren und hierauf noch genau dasselbe in Bezug auf Φ vornehmen müssen.

Indem er dies ausführte, erhielt Boltzmann:

$$\overline{\delta h} = \frac{4 \cdot m \cdot M}{3 \cdot (m + M)^2} \cdot \left\{\frac{M \cdot C^2}{2} - \frac{m \cdot c^2}{2}\right\} \quad \ldots \quad 55)$$

Hierauf bildete er nun den Mittelwerth H von $\overline{\delta h}$ für eine genügend lange Zeit J, so dass alle Geschwindigkeitsänderungen, denen C und c unterworfen werden können, gleich oft und gleich lange vorgekommen sind, so dass also die Werthe:

$$\overline{\frac{M \cdot C^2}{2}} = \frac{1}{J} \cdot \int_0^J \frac{M \cdot C^2}{2} \cdot dt$$

und:

$$\overline{\frac{m \cdot c^2}{2}} = \frac{1}{J} \cdot \int_0^J \frac{m \cdot c^2}{2} \cdot dt$$

sich nicht wesentlich mehr mit der Zeit ändern.

Dann ist:

$$H = \frac{4 \cdot m \cdot M}{3\,(m + M)^2} \cdot \left\{ \overline{\frac{M \cdot C^2}{2}} - \overline{\frac{m \cdot c^2}{2}} \right\} \quad \ldots \quad 56)$$

Diese Grösse verschwindet, wenn:

$$\overline{\frac{M \cdot C^2}{2}} = \overline{\frac{m \cdot c^2}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 57)$$

ist. Es findet also keine Aenderung der Temperatur, kein Austausch der lebendigen Kraft zwischen zwei Molekülen zweier gleichwarmer Körper statt, wenn der Mittelwerth der lebendigen Kräfte jedes Moleküls derselbe ist. Es hängt die Temperatur demnach nur von der Grösse des Mittelwerthes der lebendigen Kraft ab, sie ist irgend eine Function derselben.

Da nun nach den üblichen Auffassungen von Temperatur zu gleicher Temperaturerhöhung desselben Körpers um so genauer gleiche Wärmemengen erforderlich sind, je mehr es zulässig ist, von einer durch die Wärme geleisteten Arbeit dabei abzusehen, so muss die absolute Temperatur T:

$$T = A \cdot \overline{\frac{m \cdot c^2}{2}} + B \quad \ldots\ldots\ldots \quad 58)$$

sein.

Aus dem Verhalten der vollkommenen Gase, die bekanntlich zur Definition der absoluten Temperatur dienen, schliesst alsdann Boltzmann weiter, dass $B = 0$ sein müsse, so dass er zu dem Schlusse kommt:

Die absolute Temperatur eines Körpers ist dem Mittelwerthe der lebendigen Kraft seiner Atome proportional.

Wir glaubten diese Auseinandersetzung Boltzmann's andeuten zu sollen, da es doch vielleicht manchem Leser nicht ein so an sich einleuchtender Satz sein mag, dass man berechtigt sei, in einer mechanischen Anschauung der Wärme die absolute Temperatur als einfach proportional der mittleren lebendigen Kraft der in stationärer Bewegung begriffenen Moleküle anzunehmen [1].

---

[1] Bezüglich weiterer Details, zumal des Beweises, dass $B = 0$, sehe man die Originalabhandlung: Berichte der Wiener Akademie, naturw.-phys. Classe, Bd. 53, II. Abtheilung, S. 193 bis 206.

Ein wesentlicher Unterschied der Untersuchungen von Boltzmann und Clausius ist besonders darin begründet, dass der erstere seine Untersuchungen nicht auf den Fall ausgedehnt hat, dass das Ergal der Kräfte während der Variation der Bewegung eine Aenderung erleidet. Gerade dieser Umstand ist aber sehr wesentlich. Clausius [1]) sagt hierüber:

„Ein Körper besteht aus einem Aggregat sehr vieler materieller Punkte, welche unter dem Einflusse innerer und äusserer Kräfte stehen. Die inneren Kräfte haben ein Ergal, welches lediglich von der Lage der Punkte abhängig, im Uebrigen aber für alle Zustände des Körpers unveränderlich ist. Bei den äusseren Kräften ist dies nicht der Fall. Wenn sich z. B. das Volumen v des Körpers unter dem Einflusse eines äusseren, zur Oberfläche normalen Druckes p um dv ändert, ist die geleistete Arbeit $p \,.\, dv$. Wenn nun aber p von v unabhängig ist, so ist $p \,.\, dv$ kein vollständiges Differential und die Arbeit der äusseren Kräfte lässt sich somit nicht durch das Differential eines Ergales darstellen. Für jeden bestimmten Zustand eines Körpers, in welchem sich die Bestandtheile des Körpers in stationärer Weise bewegen, darf man auch den äusseren Kräften ein Ergal zuschreiben, aber dieses Ergal ist nicht, wie das der inneren Kräfte, unveränderlich, sondern kann, während der Körper in einen anderen Zustand übergeht, Aenderungen erleiden, die von der Lagenänderung der Punkte unabhängig sind.

Hat man die Absicht, die Gleichungen, welche in der Wärmelehre für die Zustandsänderungen der Körper aufgestellt sind, durch mechanische Betrachtungen zu begründen, so muss man die Betrachtungen von vornherein in der Allgemeinheit aufstellen, dass sie auch solche Fälle umfasst, wo das Ergal sich ändert."

Boltzmann hat auch in der Behandlungsweise einen etwas anderen Weg eingeschlagen, als späterhin Clausius. Der Unterschied kann schon in der Betrachtung eines materiellen Punktes anschaulich gemacht werden. Der Erstere untersucht nämlich einen in geschlossener Bahn sich bewegenden Punkt und nimmt an, dass die Bewegung dadurch geändert werde, dass dem Punkte eine unendlich kleine Menge lebendiger Kraft ε zugeführt werde. Boltzmann gelangt zu den zwei folgenden Gleichungen:

$$\frac{m}{2} \cdot \overline{\delta v^2} = \varepsilon + \overline{X \,.\, \delta x + Y \,.\, \delta y + Z \,\delta z} \quad . \; . \; . \quad 59)$$

und:

$$\varepsilon = \frac{\delta i}{i} \cdot \overline{m \,.\, v^2} + m \,.\, \overline{\delta v^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 60)$$

In den Boltzmann'schen Gleichungen kann nun nicht ohne Weiteres der Mittelwerth der Variation für die Variation des Mittelwerthes

[1]) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 144, S. 271, Zeile 4 v. u. bis S. 272, Zeile 15 v. u.

gesetzt werden, denn in diesen Gleichungen 59) und 60) drückt δ ganz allgemein eine Variation aus, wie man dieselbe in der Variationsrechnung immer versteht, während Clausius absichtlich in einer ganz besonderen Weise variirt, indem er durch Einführung des Begriffes der Phase φ festsetzt, welcher Zeitmoment des variirten Zustandes mit jedem Zeitmomente des ursprünglichen verglichen werden soll. Das Clausius'sche Verfahren bietet den Vortheil dar, dass es ihm möglich ist, für jeden Mittelwerth der Variation die Variation des Mittelwerthes zu setzen, wodurch die Gleichungen bedeutend vereinfacht und der physikalischen Interpretation besser zugänglich werden.

Deutet man aber die Grössen in den Gleichungen 59) und 60) in dem von Clausius eingeführten Sinne, so ist die Vertauschung der Variation des Mittelwerthes einer Function mit dem Mittelwerthe der Variation der Function ebenfalls zulässig.

Wendet man nunmehr dieses Verfahren an und führt das Ergal U ein, so erhält man aus 59):

$$\frac{m}{2} \cdot \delta \overline{v^2} = \varepsilon - \delta \overline{U},$$

und setzt man dies in 60) ein, so ergiebt sich:

$$\delta \overline{U} = m \,.\, \overline{v^2} \cdot \frac{\delta i}{i} + m \,.\, \delta \overline{v^2} - \frac{m}{2} \cdot \delta \overline{v^2}$$

oder:

$$\delta\, U = \delta \,\overline{\left(\frac{m}{2} \cdot v^2\right)} + 2 \cdot \frac{m}{2} \cdot \overline{v^2} \,.\, \delta \operatorname{lognat} i,$$

und das ist der Form nach vollständig die von Clausius aufgestellte Gleichung 35) (Seite 446). Clausius macht jedoch im Weiteren [1]) darauf aufmerksam, dass diese Uebereinstimmung eben nur eine formelle sei, da Boltzmann den Fall, dass sich das Ergal während der Bewegung geändert hat, ausser Acht gelassen habe. Die Meinung, dass der Fall einer Aenderung des Ergales in der Natur nicht vorkomme, ist nur für das Ergal innerer Kräfte richtig, für äussere Kräfte dagegen, wie vorhin erwähnt wurde, nicht zulässig. Aus allen dem folgt, dass in der That die Boltzmann'sche Gleichung nur der specielle Fall der Clausius'schen ist, auf den man geführt wird, wenn man annimmt, das Ergal ändere sich nicht beim Uebergange von einer stationären Bewegung des Punktes zur anderen.

Jedenfalls ist es höchst interessant zu constatiren, dass zwei Forscher unabhängig von einander, auf fast genau demselben Wege zu nahe übereinstimmenden Resultaten gekommen sind. Die Priorität für diesen Weg gebührt entschieden Boltzmann, wenn auch die Clausius'sche Untersuchung die seines Vorgängers beträchtlich an Allgemeinheit und somit an Anwendbarkeit übertrifft.

---

[1]) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 144, S. 268.

Jedenfalls ist auf diese Weise nun zur Genüge gezeigt, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, ebenso wie der erste, auf rein mechanischen Principien beruht, und dass die Bedenken, die man vielfach gegen denselben vorgebracht hat, unbegründet sind [1]).

9. Ueber die Definition der Temperatur.

Wir sind auch in den vorstehenden Untersuchungen wieder mehrfach genöthigt gewesen Definitionen von der absoluten Temperatur zu geben. Es liegt die Frage sehr nahe, ob diese hier gewählten Begriffsfeststellungen mit den früher von uns eingeführten (man sehe Abschnitt IV, C, 6, S. 403) in Uebereinstimmung sind, oder ob sich dieselben widersprechen.

Zunächst sahen wir im Früheren, dass die Carnot'sche Function, die Function f des Abschnittes IV, 5, S. 401, eine für alle Körper gleiche Temperaturfunction sei.

Als Thomson und Joule bei ihren mehrfach erwähnten Experimentaluntersuchungen über das Ausströmen von Gasen (man sehe Abschnitt III, B, 8 bis 10) den Werth dieser Function aufsuchten, fanden sie, dass dieselbe der absoluten Temperatur innerhalb der Versuchsgrenzen proportional sei. Boltzmann und Clausius zeigten im Vorhergehenden, dass man an Stelle des reciproken Werthes der Carnot'schen Function eine der mittleren lebendigen Kraft der stationären Bewegung der Moleküle proportionale Grösse setzen kann.

Zeuner [2]) hat in seinen Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie die Temperatur als den integrirenden Divisor des Differentialausdruckes dQ definirt.

Die meist angewendete Definition der Temperatur endlich ist die, dass man sagt, es sind die absoluten Temperaturen den Spannkräften eines permanenten Gases bei constantem Volumen proportional, welches soweit expandirt ist, dass man von innerer Arbeit desselben ganz absehen kann.

Die Definition, dass die Temperatur eines Körpers eine dem Mittelwerthe der kinetischen Energie seiner Theile proportionale Grösse sei, wird durch die Gleichung:

$$T = A \,.\, \overline{\sum \frac{1}{2}\, m \,.\, v^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad 61)$$

ausgedrückt.

Dass die Temperatur nicht gleich der lebendigen Kraft ist, kann

---

[1]) Wir verweisen hier noch, ausser auf die bereits citirten Arbeiten von Clausius, auch noch auf: Loschmidt, Der zweite Satz der mechanischen Wärmetheorie, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Mathem.-naturw. Classe, Bd. 59, II. Abtheilung, S. 395 bis 406 und auf: Boltzmann, Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Mathem.-naturw. Classe, Bd. 63, II. Abtheilung, S. 712 bis 732.

[2]) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., 1866, S. 75.

leicht eingesehen werden. Denn wenn zwei Körper K' und K'' sich auf gleicher Temperatur befinden, so muss man, wenn diese beiden Körper, während man ihr Volumen constant erhält, um gleichviel erwärmt werden sollen, denselben nicht gleiche Wärmemengen zuführen, sondern Wärmemengen, welche den specifischen Wärmen derselben bei constantem Volumen proportional sind. In der Constante A ist also jedenfalls der reciproke Werth der specifischen Wärme bei constantem Volumen, die Grösse $\frac{1}{c_v}$, die specifische Erwärmungsfähigkeit der Substanzen, mit enthalten. Aber auch dann sind wir nicht berechtigt, ohne Weiteres allgemein:

$$c_v \,.\, T = \sum \overline{\frac{1}{2}\, m \,.\, v^2}$$

zu setzen, da man nicht wissen kann, ob nicht ein Theil der zugeführten Wärme zur inneren, intramolecularen Arbeitsleistung verwendet worden ist.

Die absolute Temperatur wird gewöhnlich als die Angabe eines mit einem vollkommenen Gase gefüllten Luftthermometers definirt. Diese Angabe kann nun der Druck des vollkommenen Gases bei constantem Volumen, oder das Volumen bei constantem Drucke sein.

Die Frage, ob die so definirte Temperatur wirklich proportional der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle ist, kommt auf die Frage hinaus: unter welchen Voraussetzungen ist bei einem vollkommenen Gase die Zunahme des Druckes bei constantem Volumen der Zunahme der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle proportional [1])?

Die in dieser Form präcisirte Aufgabe ist nicht unmittelbar lösbar, da es bei derselben darauf ankommt, eine dynamische Grösse: „kinetische Energie" mit einer statischen Grösse: „Druck" zu vergleichen. Der Clausius'sche Satz vom Virial (man sehe diesen Abschnitt, 6, S. 437) ist jedoch geeignet, eine solche Beziehung aufzustellen. Dieser Satz: „Die mittlere lebendige Kraft eines in stationärer Bewegung befindlichen Punktsystemes ist gleich seinem Virial" wird bekanntlich durch folgende Formel repräsentirt:

$$\sum \overline{\frac{m \,.\, v^2}{2}} = -\frac{1}{2} \,.\, \sum \overline{(X \,.\, x + Y \,.\, y + Z \,.\, z)} \quad . \quad . \quad 62)$$

Clausius hat selbst in der ersten hierauf bezüglichen Abhandlung [2]) darauf hingewiesen, dass man das Virial in ein inneres und äusseres zerlegen könne, wenn man es sowohl mit Kräften zu thun hat, die zwischen den Bestandtheilen des Systemes thätig sind, als auch mit Kräften, welche von aussen auf das System wirken.

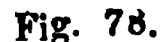
---

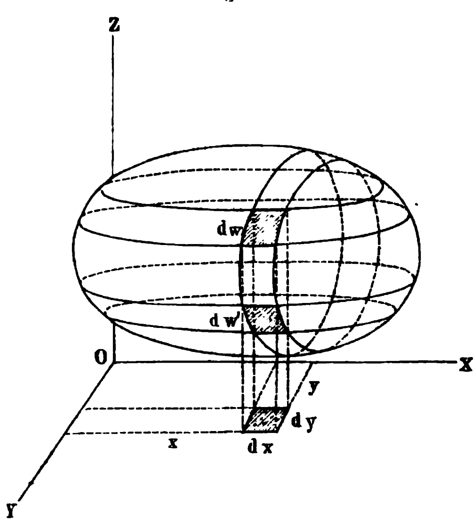
[1]) In dieser Form ist die Aufgabe von G. Recknagel in dessen Abhandlung: Ueber Temperatur und Temperaturmaass, Pogg. Ann., Ergänzungsband VI (1874), S. 275 bis 302, bearbeitet worden.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 142, S. 122.

Wenn man es, wie wir es in der mechanischen Wärmetheorie ja immer voraussetzen, nur mit einem gleichförmigen, normal auf die Oberfläche des Systemes wirkenden Drucke zu thun hat, kann das äussere Virial leicht ermittelt werden und nimmt eine sehr einfache Gestalt an.

Wir denken uns zu dem Zwecke in der Projection des Körpers auf die XY-Ebene ein kleines elementares Rechteck mit den Seiten dx und dy construirt, und nennen die zu demselben gehörigen Flächenelemente dw und dw' (man sehe Fig. 78). (Wenn es statt zwei im Allgemeinen $2n$ solcher, sich paarweise entsprechender Elemente giebt, wird die Be-


Fig. 78.



trachtungsweise in nichts geändert.) Dann wirkt auf das Flächenelement dw ein Druck $p \,.\, dw$. Die Componenten dieses Druckes parallel der X, Y, Z-Axe sind, wenn man mit α, β, γ die Cosinus der Stellungswinkel dieses Elementes dw bezeichnet:

$$X = p \,.\, dw \,.\, \alpha \quad . \quad Y = p \,.\, dw \,.\, \beta \qquad Z = p \,.\, dw \,.\, \gamma.$$

Analog gilt für das Oberflächenelement dw':

$$X' = p \,.\, dw' \,.\, \alpha' \qquad Y' = p \,.\, dw' \,.\, \beta' \qquad Z' = p \,.\, dw' \,.\, \gamma'.$$

Bei der von uns gewählten Zerlegung der Oberfläche des Körpers ist nun aber:

$$dw \,.\, \alpha = dw' \,.\, \alpha' = dy \,.\, dz$$
$$dw \,.\, \beta = dw' \,.\, \beta' = dx \,.\, dz$$
$$dw \,.\, \gamma = dw' \,.\, \gamma' = dx \,.\, dy.$$

Hieraus folgt, wenn man diese Gleichungen mit p multiplicirt:

$$X = X', \quad Y = Y', \quad Z = Z'.$$

Wenn x, y, z die Coordinaten des Elementes dw und x', y', z' die von dw' sind, so findet man die Componenten des Viriales des äusseren Druckes p nach den drei Axen:

$$X . (x - x') = p . (x - x') . dy . dz$$
$$Y . (y - y') = p . (y - y') . dx . dz$$
$$Z . (z - z') = p . (z - z') . dx . dy$$

und somit ist das Virial:

$$\frac{1}{2} \cdot p . \sum [(x - x') . dy . dz + (y - y') . dx . dz + (z - z') . dx . dy].$$

Nun ist aber, wie leicht einzusehen ist:

$$\sum (x - x') . dy . dz = \sum (y - y') dx . dz$$
$$= \sum (z - z') . dx . dy = v,$$

gleich dem Volumen des Körpers. Es ergiebt sich demnach für das Virial eines gleichmässigen, auf die Oberfläche normalen Druckes:

$$\frac{3}{2} \cdot p . v.$$

Man kann also z. B. für ein vollkommenes Gas die Gleichung aufstellen:

$$\sum \frac{m}{2} \cdot \overline{v^2} = \frac{3}{2} \cdot p . v + S, \quad \ldots\ldots \quad 63)$$

worin S das innere Virial unter den gegebenen Umständen bezeichnet. Die Grösse $p . v$ ist nun der absoluten Temperatur proportional. Die Frage, ob die mittlere lebendige Kraft der Moleküle $\sum \frac{m}{2} \cdot \overline{v^2}$ eines vollkommenen Gases der absoluten Temperatur proportional ist, kommt also auf die weitere Frage hinaus, ob das innere Virial S entweder gleich Null, oder ob es dem äusseren Virial proportional ist. Diese Frage aber lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, da man über die zwischen den Atomen eines Moleküls thätigen Kräfte, von denen S abhängt, noch vollkommen im Unklaren ist. Wenn man aber berechtigt ist, die Moleküle eines vollkommenen Gases als starr anzusehen, so ist S gleich Null. Denn unserer Definition eines vollkommenen Gases nach sollen zwischen den einzelnen Molekülen keine Kräfte thätig sein; bei starren Molekülen aber können etwa vorhandene intramoleculare Kräfte vernachlässigt werden.

Definiren wir aber ein vollkommenes Gas künftighin als ein solches, welches dem Gesetze:

$$\frac{p . v}{T} = R$$

streng Folge leistet und dessen Moleküle als starr anzusehen sind, so ändern wir an dem üblichen Begriffe des vollkommenen Gases nicht das

Mindeste und sind berechtigt zu sagen: bei vollkommenen Gasen ist die mittlere lebendige Kraft der Moleküle der absoluten Temperatur direct proportional.

Zwei beliebige Körper besitzen dann gleiche Temperaturen, wenn die Moleküle sich in solchen stationären Bewegungen befinden, dass an den Grenzen beider Substanzen die eine Bewegung durch die andere nicht gestört wird. Die Boltzmann'sche Grenzbetrachtung, welche wir im vorigen Paragraphen Seite 454 reproducirt haben, macht es nun überaus wahrscheinlich, dass dies dann stattfindet, wenn die Mittelwerthe der lebendigen Kraft in beiden Substanzen in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen. Bringt man nun mit diesen beiden Körpern ein vollkommenes Gas in Berührung, welches ebenfalls mit beiden gleiche Temperatur besitzt, so muss auch das Verhältniss der Mittelwerthe der lebendigen Kraft für jeden Körper und für das vollkommene Gas eine constante Zahl sein. Da aber bei einem vollkommenen Gase die mittlere lebendige Kraft der stationären Bewegung seiner Moleküle der absoluten Temperatur proportional ist, so folgt hieraus sofort:

Für jeden Körper ist die mittlere lebendige Kraft der stationären Wärmebewegung seiner Moleküle der absoluten Temperatur proportional.

Wir haben früher (Abschnitt IV, C. 6, S. 403) gesehen, dass die Carnot'sche Function dem reciproken Werthe der absoluten Temperatur proportional ist; auch der Zeuner'sche [1]) integrirende Divisor ist nichts Anderes, als ein reciproker Werth dieser Carnot'schen Function.

Nun ist aber die absolute Temperatur T die von $-\frac{1}{\alpha}$ aus gerechnete Temperatur, gemessen an einem Thermometer, dessen wärmemessende Substanz ein vollkommenes Gas ist. Leider giebt es nun nicht ein einziges vollkommenes Gas, und man könnte befürchten, dass dieser Ausdruck T eine mehr oder weniger complicirte Function der auf experimentellem Wege mit Hülfe eines Luftthermometers abgelesenen Temperaturen sei. Die Bestimmung dieser Function, deren reciproken Werth man nach William Thomson [2]) die Carnot'sche Function genannt hat, ist eine noch nicht vollständig gelöste Aufgabe [3]) von höchster Wichtigkeit. Um dieses Problem zu lösen, erdachte W. Thomson jene Methode, durch welche man im Stande war, die innere Arbeit der Gase darzustellen (man sehe Abschn. III, B, S. 254 u. s. f.), und führte dieselbe gemeinschaftlich mit Joule aus.

---

[1]) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 74.

[2]) Zuerst in: On the dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from Joule's equivalent of a thermal unit and M. Regnault's observations on steam. By William Thomson. Edinburgh Transactions, Bd. XX, S. 270, Gl. 3). Gelesen den 17. März 1851.

[3]) Man sehe im Folgenden: Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf Gase. Dort haben wir den Werth dieser Function für das Luftthermometer und für das Kohlensäurethermometer zu ermitteln gesucht.

Diese Versuche sind jedoch nicht genau und ausgedehnt genug, um eine genaue Bestimmung des Werthes der Function f zu ergeben; sie zeigen jedoch, dass diese Function ungemein wenig von $\frac{1}{\frac{1}{\alpha}+t}$ abweicht, wobei t die Grade eines Luftthermometers mit Celsius'scher Scala bedeutet.

Thomson und Joule bemerkten, dass es ungemein praktisch sei, den reciproken Werth der Carnot'schen Function f als Temperaturmaass anzusehen. Diese Art die Temperatur zu definiren verleiht den Ausdrücken der mechanischen Wärmetheorie eine grosse Einfachheit. In Wirklichkeit aber weichen diese Zahlen fast unmerklich wenig von den Angaben eines Luftthermometers ab, dessen Nullpunkt bei — 273 bis — 275 Grad [1]) liegt. Vom theoretischen Standpunkte aus ist die von Thomson vorgeschlagene Art, das Temperaturmaass [2]) festzusetzen, jedenfalls ebenso zulässig, als die Methoden, bei denen der Grad der Wärmescala durch die Aenderung des Druckes oder des Volumens eines Körpers bestimmt wird. Das Haupterforderniss einer Temperaturscala ist ja vorzugsweise, dass dieselbe für verschiedene Körper, welche sich im Temperaturgleichgewicht befinden, dieselben Zahlwerthe ergiebt; im Uebrigen ist es ganz gleichgültig, durch welche Art von Betrachtungen man dieselbe definirt.

Man kann demnach für die Grade der Temperaturscala solche Zahlwerthe T wählen, dass bei einem unendlich kleinen Carnot'schen Kreisprocesse das Verhältniss zwischen der in Arbeit umgesetzten Wärme und der Wärmemenge, welche von einem heissen auf einen kalten Körper übertragen wurde, $\frac{dT}{T}$ beträgt; die auf diese Weise definirten Temperaturen nennt Thomson: „absolute Temperaturen".

Diese Definition des Temperaturmaasses besitzt den grossen Vorzug, dass sie vollkommen unabhängig von der gewählten Substanz ist, da ja die Carnot'sche Function, wie wir schon früher sahen, für alle Körper die nämliche sein muss.

---

[1]) Rankine hat versucht, auf graphischem Wege den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu bestimmen und bediente sich dazu der Versuche von Regnault über Luft und Kohlensäure. Er trug die reciproken Werthe der Ausdehnungscoefficienten, welche verschiedenen Drucken entsprachen, auf einem Coordinatensysteme ab, dessen Ordinaten die Drucke, dessen Abscissen die Ausdehnungscoefficienten waren, und bestimmte, bei welchem Ausdehnungscoefficienten die so erhaltenen Curven die Abscissenaxe schnitten. Auf diese Weise erhielt er den absoluten Nullpunkt bei — 274,6° C. Man sehe Genaueres in: On the absolute zero of the perfect gasthermometer. Edinburgh Transactions, Bd. XX, S. 561 bis 563.

Wir werden künftighin meist die Zahl — 274 Grad als den Mittelwerth aus den verschiedenen Angaben verwenden.

[2]) Thomson, An a absolute thermometric scale, founded on Carnot's theory of the motive power of heat and calculated from Regnault's observations on steam. Proceed. Camb. Phil. Soc., June 5., 1848, und Phil. Mag., Oct. 1848.

Der Ausgangspunkt dieser Temperaturscala ist der **absolute Nullpunkt** der Wärme. Es würde dies eine Temperatur sein, welche, wenn sie die tiefste in einem Carnot'schen Kreisprocesse wäre, gestattete, alle gegebene Wärme vollständig in Arbeit zu verwandeln. Man kann schon daraus ersehen, dass es unmöglich Temperaturen unter dem absoluten Nullpunkte geben kann, sonst würde es möglich sein, Arbeit aus Nichts zu schaffen.

Wir haben vorher gesehen, dass auch die Definition des Temperaturmaasses durch die mittlere kinetische Energie der stationären Wärmebewegung eines Körpers bis auf constante Factoren mit der absoluten Temperatur, gemessen an einem vollkommenen Gasthermometer, übereinstimmt, und wir sind daher berechtigt, zum Schlusse den Satz aufzustellen:

Die absolute Temperatur ist das natürliche Maass des Wärmezustandes eines Körpers.

V.

ANWENDUNGEN
DER
BEIDEN HAUPTSÄTZE
DER
MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE
AUF
VERÄNDERUNGEN DES VOLUMENS
UND
DES AGGREGATZUSTANDES.

A. Volumenänderungen.

1. Wiederholung der beiden Hauptsätze.

Nachdem wir uns in den vorhergehenden Abschnitten zur Genüge von der Richtigkeit der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie überzeugt haben, und uns an zahlreichen Untersuchungen einzelner Fälle mit dem wichtigen Hülfsmittel der Kreisprocesse vertraut gemacht haben, sollen im nachstehenden Abschnitte die gewonnenen Formeln benutzt werden, um mit deren Hülfe eine Reihe physikalischer Vorgänge zu untersuchen.

Ehe wir jedoch zu den Anwendungen übergehen, sollen noch einmal die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie wiederholt werden.

a) Der erste Hauptsatz.

Wenn ein Körper irgend eine beliebige Zustandsänderung erfährt, welche einer Wärmemenge Q entspricht, so wird diese Grösse positiv

genommen, wenn die Wärme absorbirt worden ist, dagegen negativ, wenn die Wärmemenge von dem Körper abgegeben worden ist.

Alsdann ist:

$$J \, . \, Q = \varDelta U + L_e \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{I)}$$

Hierin ist J das mechanische Aequivalent der Wärme, $\varDelta U$ ist die Veränderung der inneren Energie, welche lediglich vom Anfangs- und Endzustande des Körpers abhängt; L_e bezeichnet die äussere Arbeit, oder die Veränderung der äusseren Energie; diese ist dagegen von allen Zwischenstadien abhängig, welche der Körper während der Zustandsänderung durchlaufen hat.

b) Der zweite Hauptsatz.

Erleidet ein Körper eine Reihe von Zustandsänderungen, welche einen geschlossenen Kreisprocess bilden, so hat man, wenn mit dQ die Wärmemenge bezeichnet wird, welche einer elementaren Zustandsänderung entspricht, die bei der absoluten Temperatur T stattfindet:

$$\int \frac{dQ}{T} \overline{\gtrless} 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{II)}$$

Das Integral, welches sich über alle Punkte des Kreisprocesses erstreckt, ist Null, wenn derselbe umkehrbar ist, dagegen negativ, wenn dies nicht der Fall ist.

2. Verschiedene Formeln, welche aus dem ersten Hauptsatze folgen.

Wir wählen einen beliebigen Körper, auf dessen Oberfläche ein gleichförmiger äusserer Druck lastet und dessen Zustand in jedem Augenblicke durch die Werthe der beiden unabhängigen Variabeln v und t bestimmt ist. Zuerst lassen wir den Körper von einem Anfangszustande v_0, t_0 in einen beliebigen Zustand v, t übergehen. Die Wärmemenge Q, welche zu dieser Zustandsänderung nöthig ist, wird durch die Formel I):

$$J \, . \, Q = \varDelta U + L_e$$

bestimmt werden.

Ein zweites Mal lassen wir den Körper von demselben Anfangszustande v_0, t_0 in einen dem vorigen unendlich benachbarten übergehen, welcher durch die Werthe $v + dv$ und $t + dt$ der unabhängigen Veränderlichen definirt sein soll; die Wärmemenge, die ihm im letzten Falle zugeführt werden muss, wird gleich (man sehe Seite 179, Zeile 8 v. o.):

$$Q + l \, . \, dv + c_v \, . \, dt$$

sein. Hierin ist l die latente Wärme der Ausdehnung [1]), c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen.

Alsdann wird die Gleichung gelten:

$$J.(Q + l \, . \, dv + c_v \, . \, dt) = \Delta U + \frac{\partial U}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial U}{\partial t} \cdot dt + L_e + dL_e \quad 1)$$

Ziehen wir von dieser Gleichung die erste, mit I) bezeichnete, ab, und berücksichtigen, dass für den Fall, dass die äussere Kraft lediglich ein gleichförmiger und auf allen Oberflächenelementen senkrechter Druck ist,

$$dL_e = p \, . \, dv \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad 2)$$

gesetzt werden kann, so erhalten wir:

$$J \, . \, (l \, . \, dv + c_v \, . \, dt) = \frac{\partial U}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial U}{\partial t} \cdot dt + p \, . \, dv.$$

Da die beiden Veränderlichen v und t von einander unabhängig sind, so kann man beliebig das eine Mal $dv = 0$ und ein anderes Mal $dt = 0$ setzen; auf diese Weise entstehen zwei Gleichungen, nämlich:

$$J \, . \, l = \frac{\partial U}{\partial v} + p \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad 3)$$

und:

$$J \, . \, c_v = \frac{\partial U}{\partial t} \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad 4)$$

Will man aus diesen beiden Gleichungen die innere Energie U eliminiren, so differentiirt man die erste dieser Gleichungen nach t und die zweite nach v und erhält dann:

$$J \cdot \frac{\partial l}{\partial t} = \frac{\partial^2 U}{\partial v \, . \, \partial t} + \frac{\partial p}{\partial t},$$

$$J \cdot \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial^2 U}{\partial t \, . \, \partial v}.$$

Berücksichtigt man nun, dass:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \, . \, dt} = \frac{\partial^2 U}{\partial t \, . \, dv}$$

ist und subtrahirt beide Gleichungen von einander, so erhält man schliesslich die wichtige Formel:

$$J \, . \left(\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial t} \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad 5)$$

Diese Gleichung wurde zuerst von Clausius [2]) abgeleitet (1850), und zwar ohne irgend welche Voraussetzung über den atomistischen Bau

---

[1]) Die Definitionen der Grössen l, c_v, c_p, k, λ, h finden sich: I, C, 49 bis 53, Seite 177 bis 182.

[2]) In der Abhandlung: Ueber die bewegende Kraft der Wärme etc. Abhandlungen

der Körper. Diese Gleichung giebt eine Beziehung zwischen der latenten Wärme der Ausdehnung, der specifischen Wärme bei constantem Volumen und dem Drucke. Es sind dies drei Grössen, von denen man vor Einführung der mechanischen Auffassung der Wärmeerscheinungen glaubte, dass dieselben ganz unabhängig von einander seien.

Wir haben das Volumen der Gewichtseinheit und die Temperatur als unabhängige Variabeln gewählt; man kann aber auch Temperatur und Druck, oder Volumen und Druck wählen. Man findet dann, wenn man die obigen Betrachtungen in ganz gleicher Weise wiederholt und die Bezeichnungen einführt, welche auf S. 180 bis 182 festgestellt worden sind, zwei andere Gleichungen, nämlich:

$$J \cdot \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial t}\right) = \frac{\partial v}{\partial t} \quad \dots\dots\dots \quad 6)$$

und:

$$J \cdot \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p} - \frac{\partial k}{\partial v}\right) = 1 \quad \dots\dots\dots\dots \quad 7)$$

Durch Anwendung der an der oben citirten Stelle abgeleiteten sechs Gleichungen zwischen den sechs Grössen c_v, c_p, λ, h, k, l kann man nachweisen, dass alle drei Gleichungen eine und dieselbe sind, und dass jede aus der anderen hergeleitet werden kann.

3. Ableitung der Gleichung 5) durch Clausius[1].

Zu diesen Gleichungen ist Clausius auf einem anderen Wege gelangt; er benutzte die so ungemein fruchtbare Methode der Kreisprocesse, welche bekanntlich ebenfalls gestattet, die Schwierigkeiten, welche Veränderungen der inneren Energie bieten, zu umgehen und Resultate zu erhalten, welche von dieser Grösse unabhängig sind.

Wir betrachten zunächst einen Carnot'schen Kreisprocess und setzen voraus, dass derselbe unendlich klein sei, damit wir von dem Materiale, welches den Zustandsänderungen unterworfen wird, unabhängig sind. Unter dieser Voraussetzung kann man das krummlinig begrenzte Viereck *ABCD* der Figur 79 (a. f. S.) ohne Fehler als ein geradlinig begrenztes Viereck ansehen, dessen Seiten unendlich klein sind. Die gegenüberliegenden Seiten dürfen als parallele Linien betrachtet werden, da die von denselben gebildeten Winkel ebenfalls nur unendlich klein sein können.

Bd. I, S. 31, in dem speciellen Falle eines Gases. Doch ist die dort angewendete Betrachtungsweise ganz unabhängig von der Substanz. In der für alle Substanzen anwendbaren Form hat Thomson diese Formel als 2) in seiner Abhandlung: On the dynamical theory of heat etc. (1851) im XX. Bande der Edinburgh Transactions S. 270 gegeben.

[1] Clausius in der Abhandlung: Ueber die bewegende Kraft der Wärme (1850), Abhandlungen Bd. I, S. 26 u. s. f.

Der Fehler, den man damit begeht, dass man die Figur $ABCD$ in diesem Falle als ein Parallelogramm ansieht, kann höchstens eine unendlich kleine Grösse von der dritten Ordnung sein und kann daher vernachlässigt werden.

Bezeichnen wir die Volumenzunahme $A'B'$ mit dv, $D'C'$ mit dv', $A'D'$ mit δv und $B'C'$ mit $\delta v'$. Die Temperatur längs der Isotherme AB soll t, die längs der Isotherme CD soll $t - dt$ sein; p mag der Druck AA' sein, den der Körper ausübt und erleidet, wenn sein Volumen gleich $OA' = v$ ist.

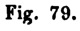
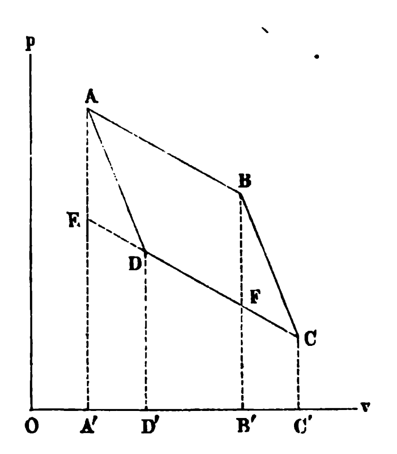


Fig. 79.



Verlängert man DC bis zum Durchschnittspunkte E mit der Linie AA', so kann man den Flächeninhalt des Viereckes $ABCD$, das ist die während des Kreisprocesses geleistete äussere Arbeit, unmittelbar angeben.

Die Fläche $ABCD$ ist nämlich flächengleich $ABFE$, weil dies zwei Parallelogramme mit gleichen Grundlinien und Höhen sind. Es ist aber:

$$ABCD = ABFE = \overline{A'B'} \,.\, \overline{AE}.$$

$A'B'$ ist unserer Annahme nach gleich dv. AE ist die Differenz der Ordinaten AA' und $A'E$, das ist aber die Druckänderung, die derselbe Körper bei demselben Volumen v für die beiden verschiedenen Temperaturen t und $t - dt$ erleidet, mithin ist:

$$\overline{AE} = \frac{\partial p}{\partial t} \cdot dt.$$

Demnach ist:

$$\text{Fläche } ABCD = \frac{\partial p}{\partial t} \cdot dt \,.\, dv \,.\,.\,.\,.\,.\,.\,. \quad 8)$$

Etwas schwieriger ist die Bestimmung der Wärmemenge, welche der durch die Fläche $ABCD$ repräsentirten Arbeit äquivalent ist.

Während des ersten Abschnittes, der durch AB dargestellt ist, absorbirt der Körper [1]) eine Wärmemenge $l \,.\, dv$, wobei l die dem Zustande A entsprechende latente Wärme der Ausdehnung ist. Während des dritten durch CD dargestellten Abschnittes entwickelt der Körper eine

---

[1]) Nach Seite 178.

Wärmemenge $l' . dv'$, wenn mit l' die dem Zustande D entsprechende Grösse der latenten Wärme der Ausdehnung bezeichnet wird.

Während der beiden anderen Abschnitte wird weder Wärme gewonnen noch abgegeben, so dass man nach dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit die Gleichung:

$$J . (l . dv - l' . dv') = \frac{\partial p}{\partial t} \cdot dt . dv \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 9)$$

erhält.

Es gilt nun l' zu bestimmen. Die Grösse l entspricht einem Zustande des Körpers, welcher durch die Werthe t und v, d. h. durch die Temperatur und das Volumen der Gewichtseinheit vollkommen bestimmt ist; die Grösse l' entspricht dem Zustande D, welcher durch die Werthe $t - dt$ und $v + \delta v$ der unabhängigen Variabeln definirt wird; demnach ist:

$$l' = l + \frac{\partial l}{\partial v} \cdot \delta v - \frac{\partial l}{\partial t} \cdot dt$$

und dies ergiebt:

$$J . \left[l . (dv - dv') - dv' . \left\{ \frac{\partial l}{\partial v} \cdot \delta v - \frac{\partial l}{\partial t} \cdot dt \right\} \right] = \frac{\partial p}{\partial t} . dv . dt \quad 10)$$

Hierin kommen zwei Grössen vor, nämlich dv' und δv, welche eliminirt werden müssen.

Eine blosse Betrachtung der Fig. 79 zeigt, dass:

$$\overline{A'D'} + \overline{D'C'} = \overline{A'B'} + \overline{B'C'} = \overline{A'C'},$$

oder dass:

$$\delta v + dv' = dv + \delta v' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 11)$$

Betrachtet man die Zustandsänderung AD, so muss, da diese Linie ein Stück einer adiabatischen Curve ist, die längs derselben ausgetauschte Wärme gleich Null sein; man hat mithin (nach Seite 179):

$$l . \delta v - c_v . dt = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 12)$$

wobei die Grössen l und c_v dem durch den Punkt A dargestellten Zustande des Körpers entsprechen.

Eine ganz ähnliche Gleichung entsteht, wenn man die Zustandsänderung BC betrachtet; jedoch entsprechen die Werthe l und c_v alsdann dem durch den Punkt B dargestellten Zustande. Während A durch die Werthe v und t des Volumens der Gewichtseinheit und der Temperatur charakterisirt ist, wird B durch die Werthe $v + dv$ und t der beiden unabhängigen Variabeln definirt; die neuen Werthe von l und c sind dann:

$$l + \frac{\partial l}{\partial v} \cdot dv \text{ und } c_v + \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot dv,$$

mithin ist dann:

$$\left(l + \frac{\partial l}{\partial v} . dv\right) . \delta v' - \left(c_v + \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot dv\right) . dt = 0 \quad . \; . \; . \quad 13)$$

Diese drei letzten Gleichungen in Verbindung mit 10) gestatten die drei Hülfsunbekannten dv', δv und $\delta v'$ aus der Rechnung wegzuschaffen. Die erste derselben kann man zunächst in die Form:

$$\delta v - \delta v' = dv - dv'$$

bringen. Die linke Seite lässt sich aus 12) und 13) bestimmen. Zunächst ist nach 12):

$$\delta v = \frac{c_v}{l} \cdot dt, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 14)$$

aus 13) folgt:

$$\delta v' = \frac{c_v + \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot dv}{l + \frac{\partial l}{\partial v} \cdot dv} \cdot dt.$$

Die rechte Seite der letzten Gleichung aber lässt sich, wenn man Zähler und Nenner mit l dividirt, schreiben:

$$\delta v' = \left(\frac{c_v}{l} + \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot dv\right) . dt \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial l}{\partial v} \cdot dv}.$$

Entwickelt man den letzten Factor dieser Gleichung in eine Reihe, indem man die angedeutete Division ausführt, so erhält man:

$$\frac{1}{1 + \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial l}{\partial v} \cdot dv} = 1 - \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial l}{\partial v} \cdot dv + \frac{1}{l^2} \cdot \left(\frac{\partial l}{\partial v}\right)^2 . dv^2 - + \ldots$$

Diese Reihe ist selbstverständlich convergent, da $\frac{\partial l}{\partial v}$ und dv unendlich kleine Grössen sind.

Multiplicirt man nun aus, so entsteht, wenn man die Ausdrücke, welche unendlich klein von einer höheren als die zweite Ordnung sind, vernachlässigt:

$$\delta v' = \frac{c_v}{l} \cdot dt + \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot dv \, . \, dt - \frac{c_v}{l^2} \cdot \frac{\partial l}{\partial v} \cdot dv \, . \, dt.$$

Subtrahirt man dies von dem oben (in 14) für δv gefundenen Werthe, so folgt:

$$\delta v - \delta v' = - \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial c_v}{\partial v} \cdot dv \, . \, dt + \frac{c_v}{l^2} \cdot \frac{\partial l}{\partial v} \cdot dv \, . \, dt.$$

Ersetzt man nun in der Gleichung 10) $dv - dv'$ durch diesen Ausdruck und führt den Werth von δv ein, so erhält man bis auf Glieder von der dritten Ordnung genau:

$$J \cdot \left[l\left(-\frac{1}{l}\cdot\frac{\partial c_v}{\partial v}\cdot dv\,.\,dt + \frac{c_v}{l^2}\cdot\frac{\partial l}{\partial v}\cdot dv\,.\,dt\right)\right.$$
$$\left.- dv\,.\left(\frac{c_v}{l}\cdot\frac{\partial l}{\partial v}\cdot dt - \frac{\partial l}{\partial t}\cdot dt\right)\right] = \frac{\partial p}{\partial t}\cdot dv\,.\,dt.$$

Lässt man auf beiden Seiten den gemeinschaftlichen Factor $dv\,.\,dt$ weg und multiplicirt man aus, so entsteht:

$$J\,.\left[-\frac{\partial c_v}{\partial v} + \frac{c_v}{l}\cdot\frac{\partial l}{\partial v} - \frac{c_v}{l}\cdot\frac{\partial l}{\partial v} + \frac{\partial l}{\partial t}\right] = \frac{\partial p}{\partial t},$$

oder:

$$J\,.\left[\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\right] = \frac{\partial p}{\partial t},$$

und dies ist die Gleichung 5).

Man hat gegen diese Art der Ableitung wiederholt unbegründete Einwürfe erhoben. Man hat hervorgehoben, dass die durch die äussere Arbeit verbrauchte Wärmemenge unter Vernachlässigung von unendlich kleinen Grössen zweiter Ordnung berechnet werde, während die Fläche, welche diese Arbeit misst, doch selbst nur eine Grösse von derselben Ordnung sei. Ebenso sei es unzulässig, bei Bestimmung der längs AB absorbirten Wärmemenge sich auf das Glied $l\,.\,dv$ zu beschränken, man müsse vielmehr einen vollständigen Ausdruck $l\,.\,dv + \varepsilon$ wählen, worin ε eine unendlich kleine Grösse zweiter Ordnung sei. Man kann jedoch auf einfache Weise sich überzeugen, dass dieses Correctionsglied ε keinen Einfluss auf das Endresultat hat, sondern aus der Rechnung verschwindet. Die während der Zustandsänderung CD entwickelte Wärmemenge ist nämlich mit einem gleichen Genauigkeitsgrad gleich $l'\,.\,dv' + \varepsilon'$ und hierin ist:

$$\varepsilon' = \varepsilon + \Delta,$$

worin Δ eine unendlich kleine Grösse dritter Ordnung ist. Bildet man die Differenz der längs AB und CD ausgetauschten Wärmemengen, so verschwinden die unendlich kleinen Wärmemengen ε und ε' zweiter Ordnung, und man behält bloss $l\,.\,dv - l'\,.\,dv'$ übrig, wobei nur ein Glied dritter Ordnung vernachlässigt wird.

Um übrigens keine Zweifel über die Zuverlässigkeit des Resultates zu lassen, hat Clausius in einem Zusatze[1]) (vom Jahre 1864) die Grösse der verbrauchten Wärme $l\,.\,dv - l'\,.\,dv'$ noch einmal vollständig gegeben, und hat diese unendlich kleinen Grössen, welche späterhin aus der Rechnung fallen, alle mit aufgenommen. Für uns mag es genügen, auf diese strengere Ableitung hingewiesen zu haben.

Die Clausius'sche Gleichung:

---

[1]) Clausius, Abhandlungen Bd. I, S. 79, Zusätze zu Abhandlung I. Vervollständigte Ableitung des in Gleichung 3) gegebenen Ausdruckes für die verbrauchte Wärme.

$$J \cdot \left(\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

ergiebt eine ganz überraschende Beziehung zwischen der latenten Wärme der Ausdehnung, dem Drucke und der specifischen Wärme bei constantem Volumen.

Diese Gleichung kann als ein Naturgesetz angesehen werden, dem alle Ausdehnungserscheinungen Genüge leisten, welche mit keiner Aenderung des Aggregatzustandes verknüpft sind. Bei dem heutigen Stande der Experimentalphysik ist es jedoch nicht möglich, die Richtigkeit dieses Gesetzes durch den Versuch zu bestätigen, da die Grössen: $\frac{\partial l}{\partial t}$ und $\frac{\partial c_v}{\partial v}$ für feste und flüssige Körper noch so gut wie unbekannt sind.

Für Gase ist ja bekanntlich (man sehe Abschn. III, A, §. 7, S. 252, Gl. 19):

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 15)$$

Hierdurch geht die obige Gleichung in die einfachere über:

$$J \cdot \frac{\partial l}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Wenn man diese Gleichung integrirt, ergiebt sich:

$$J \cdot l = p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 16)$$

In dieser Form aber erhält man die Gleichung:

$$l = \frac{c_p - c_v}{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0} \cdot p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 17)$$

(auf S. 206), und daraus den Ausdruck:

$$J = \frac{\alpha \cdot p_0 \cdot v_0}{c_p - c_v},$$

welcher zur Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme benutzt wird (man sehe Abschnitt III, 21, Seite 235). Man kann die obige allgemeine Gleichung also für den besonderen Fall der Gase als experimentell bestätigt ansehen.

4. Anwendungen des zweiten Hauptsatzes auf das Problem der Volumenänderungen.

Um den zweiten Hauptsatz anzuwenden, benutzen wir abermals den unendlich kleinen Kreisprocess, dessen sich Clausius schon bedient hat, um die Differentialgleichung abzuleiten, die sich aus dem ersten Hauptsatze ergiebt.

In diesem Kreisprocesse wird, wenn er einmal vollkommen durchlaufen worden ist (man sehe den vorigen Paragraphen, Gl. 8), S. 470), eine Wärmemenge: $\frac{1}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} \cdot dt \cdot dv$ in Arbeit verwandelt, gleichzeitig wird eine Wärmemenge $l' \, . \, dv'$ von einem Körper, dessen Temperatur t ist, fortgenommen und auf einen anderen Körper übertragen, dessen Temperatur nur $t - dt$ beträgt. Nach dem zweiten Hauptsatze muss zwischen diesen beiden Wärmemengen ein für die betrachteten Temperaturgrenzen constantes und von der Substanz des die Zustandsänderungen erleidenden Körpers unabhängiges Verhältniss bestehen. Dieses Verhältniss ist aber dasselbe, welches man bei Anwendung eines vollkommenen Gases erhält; dies ist aber bekanntlich (man sehe Abschnitt III, D, 10, S. 339) gleich:

$$\frac{\alpha \, . \, dt}{1 + \alpha \, . \, t}.$$

Nun wird aber das Verhältniss zweier unendlich kleinen Grössen nicht geändert, wenn man für eine derselben eine andere Grösse setzt, welche sich nur durch ein Glied, welches unendlich klein zweiter Ordnung ist, von der ersten unterscheidet. Es sind aber $l' \, . \, dv'$ und $l \, . \, dv$, wie schon im vorigen Paragraphen mehrfach betont worden ist, nur um eine unendlich kleine Grösse dritter Ordnung von einander verschieden. Man ist also ganz berechtigt zu setzen:

$$\frac{1}{J \, . \, l} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\alpha}{1 + \alpha \, t},$$

wobei noch der gemeinschaftliche Factor dt beiderseitig weggelassen worden ist.

Bekanntlich ist aber:

$$\frac{\alpha}{1 + \alpha \, t} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + t} = \frac{1}{T},$$

und demnach erhält man die partielle Differentialgleichung:

$$\frac{1}{J \, . \, l} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{T}.$$

Diese Gleichung ist in der Form:

$$l = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 18)$$

unter dem Namen Thomson'sche Gleichung [1]) bekannt.

Uebrigens ist diese Beziehung, wenn auch in anderer Form, schon Carnot bekannt gewesen.

---

[1]) Es ist dies Gleichung 4) in der mehrfach citirten Thomson'schen Abhandlung: On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's

5. Umwandlungen der Thomson'schen Gleichung und Vergleichung derselben mit experimentellen Resultaten.

Die Gleichungen, welche sich für die Volumenänderungen der Körper aus dem zweiten Hauptsatze ergeben haben, lassen sich innerhalb gewisser Grenzen auch durch den Versuch bestätigen.

Die Thomson'sche Gleichung 18) lautet:

$$l = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Aus dieser folgt sofort:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{J \,.\, l}{T}.$$

Es lässt sich nun zunächst der Ausdruck $\frac{\partial p}{\partial t}$ ermitteln, welcher auf der linken Seite dieser Gleichung auftritt.

Wenn auf der Oberfläche eines Körpers ein allseitig gleichmässiger normaler, specifischer Druck p lastet, und wenn v und t specifisches Volumen und Temperatur bezeichnen, so wird der Zustand des Körpers (man sehe I, C, 41, S. 171) durch eine Gleichung:

$$\varphi\,(v, p, t) = 0$$

definirt sein.

Das totale Differential dieser Function ist:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial \varphi}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \cdot dt = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 19)$$

Um nun die Beziehung zu erhalten, welche zwischen zweien dieser drei Grössen besteht, während die dritte unverändert bleibt, braucht man nur in vorstehender Gleichung das Differential dieser dritten Grösse gleich Null zu setzen.

Setzt man z. B. die Temperatur constant, so ist $dt = 0$, und dann folgt aus obiger Gleichung 19):

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial p}}{\frac{\partial \varphi}{\partial v}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 20)$$

Es ist aber möglich, durch den Versuch angenähert das Verhältniss zwischen einer Volumenänderung und der zugehörigen Druckänderung bei constanter Temperatur zu bestimmen; setzen wir:

---

equivalent of a thermal unit, and Mr. Regnault's observations on steam (1851). Edinburgh Transactions, Bd. XX, S. 271, gelesen den 17. März 1851.

$$\frac{\partial v}{\partial p} = -\varkappa \, . \, v \qquad 21)$$

so ist $\varkappa$ die Grösse, welche man den **wahren Compressionscoefficienten eines Körpers**[1]) nennt.

Der wahre Compressionscoefficient ist das Verhältniss der unendlich kleinen Volumenänderung, welche die Volumeneinheit bei constanter Temperatur durch eine unendlich kleine Druckänderung erleidet, zu dieser unendlich kleinen Druckänderung.

Im Allgemeinen weicht dieser wahre Compressionscoefficient ein wenig von dem mittleren ab, der durch Versuche gefunden wird; beide stimmen jedoch bei solchen Körpern vollkommen überein, deren Volumenverminderung bei einer Zusammendrückung dem Drucke proportional ist.

Bei constanter Temperatur kann aber:

$$\frac{dv}{dp} \text{ gleich } \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{t = const.}$$

gesetzt werden, denn es ist:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial v}{\partial t} \cdot dt,$$

demnach für $t = const.$, weil $dt = 0$:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp.$$

Hieraus folgt unmittelbar:

$$\frac{dv}{dp} = \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Aus den vorstehenden Gleichungen folgt somit:

$$\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial p}}{\frac{\partial \varphi}{\partial v}} = \varkappa \, . \, v \qquad 22)$$

Setzt man nun $dp = 0$, so erhält man aus der Gleichung 19):

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial t}}{\frac{\partial \varphi}{\partial v}}$$

und, da für $p = const.$:

$$\frac{dv}{dt} = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_{p = const.}$$

gesetzt werden kann, so ergiebt sich:

---

[1]) Es ist dies der Compressionscoefficient bei constanter Temperatur; wir werden später sehen, dass man zwischen diesem, dem isothermischen, und einem adiabatischen Compressionscoefficienten zu unterscheiden hat.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_{p = const.} = - \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial t}}{\frac{\partial \varphi}{\partial v}}.$$

Durch Versuche erhält man meist, für die gewöhnlichen Druckverhältnisse von einer Atmosphäre, eine Beziehung zwischen dem Volumen v_0 des Körpers bei Null und dem Volumen v bei einer beliebigen Temperatur t. Die Gleichung:

$$v = v_0 \,.\, f(t)$$

mag diese Beziehung ausdrücken. Aus dieser Formel folgt:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \,.\, \frac{\partial f}{\partial t},$$

$\frac{\partial f}{\partial t}$ wollen wir mit α' bezeichnen, dann ist:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \,.\, \alpha' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 23)$$

Hierin bedeutet α' die Grösse, welche man gewöhnlich den wahren cubischen Ausdehnungscoefficienten des Körpers nennt. Wenn α' nicht sehr rasch mit der Temperatur variirt, so kann man $f(t)$ für sehr geringe Temperaturänderungen als eine lineare Function der Temperatur betrachten, d. h. α' als constant ansehen. Dann erhält man:

$$v = v_0 \,.\, \alpha' \,.\, t + C;$$

nun ist bekanntlich, für $t = 0$, $v = v_0$, somit:

$$v_0 = C,$$

und demnach durch Subtraction:

$$v = v_0 \,.\, (1 + \alpha' \,.\, t),$$

oder:

$$v_0 = \frac{v}{1 + \alpha' \,.\, t}.$$

Hieraus folgt:

$$- \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial t}}{\frac{\partial \varphi}{\partial v}} = \frac{v \,.\, \alpha'}{1 + \alpha' \,.\, t}.$$

Setzt man nun endlich:

$$dv = 0,$$

so entsteht aus 19):

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{\frac{\partial \varphi}{\partial t}}{\frac{\partial \varphi}{\partial p}},$$

oder mit Rücksicht darauf, dass, wenn $v = const.$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{v = const.} = \frac{dp}{dt}$$

ist:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{v = const.} = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial t}}{\frac{\partial \varphi}{\partial p}}.$$

Die rechte Seite dieser Formel aber kann man durch Division der beiden Gleichungen 22) und 23) erhalten; nämlich:

$$\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial t}}{\frac{\partial \varphi}{\partial p}} = -\frac{\alpha'}{\varkappa . (1 + \alpha' . t)} \quad \text{. . . . . 24)}$$

Da es sich von selbst versteht, dass hier, wo nur die drei Grössen v, t resp. T und p als unabhängige Variabeln auftreten, $\frac{\partial p}{\partial t}$ der Voraussetzung $v = const.$ genügt, so kann man ohne Weiteres den oben für $\frac{\partial p}{\partial t}$ unter dieser Voraussetzung gefundenen Werth einführen und man erhält aus:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\alpha'}{\varkappa . (1 + \alpha' . t)} \quad \text{. . . . . 25)}$$

und der Thomson'schen Gleichung 18) in der Form:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{J . l}{T}$$

sofort:

$$\frac{J . l}{T} = \frac{\alpha'}{\varkappa . (1 + \alpha' . t)} \quad \text{. . . . . 26)}$$

Die rechte Seite der Gleichung, um deren experimentelle Bestätigung es sich handelt, wäre somit ermittelt. Es ist nunmehr noch die linke Seite zu bestimmen, in welcher die Grösse l nicht bekannt ist. Die Grösse l der latenten Wärme der Ausdehnung lässt sich ohne Schwierigkeit bestimmen, wenn man die Wärmemenge kennt, welche ein Körper erzeugt, wenn er in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle comprimirt wird.

Wenn eine Zustandsänderung eines Körpers dadurch herbeigeführt wird, dass der Druck um dp, die Temperatur um dt wächst, so ist die entsprechende Wärmemenge (nach Abschnitt I, C, 51, S. 181):

$$c_p . dt + h . dp.$$

Erfolgt nun diese Zustandsänderung in der Weise, dass kein Wärmeaustausch mit äusseren Körpern stattfindet, so ist diese entsprechende Wärmemenge $= 0$, mithin:

$$c_p \,.\, dt + h \,.\, dp = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 27)$$

Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass selbst eine beträchtliche Druckzunahme π nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung θ hervorbringt. Man kann demnach zwischen diesen beiden Grössen π und θ dieselbe Beziehung annehmen, welche für die unendlich kleinen Zustandsänderungen derselben Art gilt.

Nehmen wir an, dass dies ohne wesentlichen Fehler statthaft ist, so ergiebt sich:

$$c_p \,.\, \theta + h \,.\, \pi = 0,$$

oder:

$$-h = \frac{c_p \,.\, \theta}{\pi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 28)$$

Nun ist aber, wie wir früher (Abschnitt II, C, 52, Seite 182) entwickelt haben:

$$h = l \cdot \frac{\partial v}{\partial p}$$

oder:

$$l = h \cdot \frac{1}{\frac{\partial v}{\partial p}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 29)$$

Vorhin aber haben wir erst nachgewiesen (man sehe Gleichung 21), dass:

$$\frac{\partial v}{\partial p} = -\, v \,.\, \varkappa$$

ist. Setzt man diese Grössen ein, so erhält man schliesslich:

$$l = \frac{c_p \,.\, \theta}{\pi \,.\, v \,.\, \varkappa} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 30)$$

und damit sind nun auch alle in der linken Seite der Gleichung auftretenden Grössen bekannt.

Man kann jetzt die Gleichung 26) in der Form schreiben:

$$\frac{\alpha'}{\varkappa \,.\, (1 + \alpha' \,.\, t)} = \frac{J}{T} \cdot \frac{c_p \,.\, \theta}{\pi \,.\, v \,.\, \varkappa},$$

oder, wenn man beiderseitig den Factor $\frac{1}{\varkappa}$ weglässt:

$$\frac{\alpha'}{1 + \alpha' \,.\, t} = \frac{J \,.\, c_p \,.\, \theta}{T \,.\, \pi \,.\, v}.$$

Es ist aber nach 23):

$$v = v_0 \,.\, (1 + \alpha' \,.\, t),$$

und demnach:

$$\alpha' = \frac{J \,.\, c_p \,.\, \theta}{T \,.\, \pi \,.\, v_0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 31)$$

und in dieser Form kann die Gleichung unmittelbar mit der Erfahrung verglichen werden.

Statt v_0 kann man nun noch:

$$v_0 = \frac{1}{\varrho_0},$$

die Dichte des Körpers bei 0^0, einführen und erhält damit:

$$\alpha' = \frac{J}{T} \cdot \varrho_0 \cdot \frac{c_p \,.\, \theta}{\pi}.$$

Mithin ist die durch einen plötzlichen Ueberdruck π hervorgebrachte Temperaturänderung θ des Körpers:

$$\theta = \frac{T \,.\, \alpha'}{J \,.\, c_p \,.\, \varrho_0} \cdot \pi \text{[1]} \qquad \ldots \ldots \ldots \quad 31)$$

Diese Gleichung gilt, wenn die Bedingung erfüllt ist, dass während des Versuches kein Wärmeaustausch mit benachbarten Körpern stattgefunden hat.

Um diese Formel mit den Ergebnissen der Versuche zu vergleichen, ersetzt man T durch $274^0 + t$, wobei t Grade der hunderttheiligen Scala sind; für α' setzt man den mittleren cubischen Ausdehnungscoefficienten des Körpers, welcher für die Temperaturgrenzen, innerhalb deren sich der Versuch bewegt, gültig ist, c_p ist die specifische Wärme der Substanz bei constantem Drucke, J das mechanische Wärmeäquivalent $=$ 425 Kgm., π ist der Ueberdruck in Kilogrammen, den ein Quadratmeter der Oberfläche erfährt, und ϱ_0 das Gewicht eines Cubikmeters der Substanz in Kilogrammen.

θ wird dann in Graden der hunderttheiligen Scala erhalten.

6. Versuche von Joule über die Wärmeentwickelung bei Compression von Flüssigkeiten [2].

Um die vorstehende, auf theoretischem Wege aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitete Formel auf experimentellem Wege zu prüfen, hat Joule einige Versuchsreihen angestellt, über die wir im Nachstehenden berichten wollen.

Schon vor Joule hatten mehrere Physiker, die sich mit der Messung der Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten beschäftigten, versucht nach-

---

[1] Diese Formel entwickelte W. Thomson zuerst in der mehrfach citirten Abhandlung: On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam. Edinburgh Transactions Bd. XX, S. 283, Zeile 11 v. u. Gelesen wurde diese Abhandlung 1851, März 17., publicirt 1853.

[2] Joule, On the thermal effects of compressing fluids. 1858. Philosophical transactions Bd. 149, S. 133 bis 136. Desgl. Phil. Magazine Bd. V, S. 17.

zuweisen, dass die Temperatur der Substanzen durch plötzliche Druckänderungen erhöht würde; alle hatten aber bis dahin negative Resultate erhalten. Regnault[1]), welcher in einem Zusatze zu seiner Abhandlung über die Compressibilität der Flüssigkeiten von der durch die Compression von Wasser entwickelten Wärme spricht, konnte, obgleich er eine kleine Thermosäule, bestehend aus fünf Eisen-Kupfer-Elementen, anwendete, deren Löthstellen er in die zu comprimirende Flüssigkeit einführte, und deren andere Löthstellen er in Wasser von bestimmter Temperatur eintauchte, bei einer Druckänderung von 10 Atmosphären keine Wärmeentwickelung beobachten, obgleich das angewendete Galvanometer gestattete, Temperaturänderungen von $^1/_{64}$ eines Grades der hunderttheiligen Scala nachzuweisen. Dieses Resultat steht jedoch mit der Theorie nicht im Widerspruche, denn unter den von Regnault angewendeten Versuchsbedingungen ergiebt sich nach Thomson's Formel ein Werth von $\theta = 0{,}013^0$ C., das ist aber sehr nahe $^1/_{77}$ Grad, mithin lag die zu messende Grösse unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der Versuchsmethode.

Joule construirte, um die Frage zu lösen, einen besonderen Apparat, mit dessen Hülfe es ihm möglich war, die zu untersuchende Flüssigkeit viel beträchtlicheren Drucken auszusetzen. Er hat nur über zwei Flüssigkeiten Versuche angestellt, über Wasser und Fischthran. Er schloss die zu untersuchenden Substanzen in einen kupfernen Kessel ein, welcher 30 cm hoch und 10 cm weit war. Der obere Theil dieses Gefässes stand in Verbindung mit einem Cylinder von 35 mm lichtem Durchmesser, der mit einem Kolben geschlossen war, den man nach Belieben mit Gewichten belasten konnte. In das Innere des Kessels war eine Löthstelle eines Thermoelementes von Eisen und Kupfer eingeführt; die Leitungsdrähte desselben waren durch Guttaperchahüllen isolirt und führten zu einem sehr empfindlichen, für die Aufnahme von Thermoströmen sehr geeigneten Galvanometer. Durch einen Astasirungsmagnet, welcher der magnetischen Richtkraft der horizontalen Componente des Erdmagnetismus entgegenwirkte, wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers noch erhöht. Um die störende Einwirkung der Luftströme im Inneren der Galvanometerglocke noch zu vermindern, war eine Einrichtung getroffen, dass man dieselbe luftleer pumpen konnte. Das Instrument gestattete noch Winkeländerungen der Galvanometernadel von zwei Minuten abzulesen. Diese Ablenkung entsprach je nach der Leitungsfähigkeit des Leiterkreises einer Temperaturänderung der Löthstelle von $^1/_{39}$ bis $^1/_{305}$ eines Grades der hunderttheiligen Scala. Die Ausschläge waren ausserdem höchst sorgfältig mit einem Thermometer verglichen. Das Instrument war somit wohl geeignet, so kleine Grössen zu messen, als die Temperaturunterschiede waren, um deren Bestimmung es sich handelte.

---

[1]) Mémoires de l'Académie T. XXI, S. 462.

Um einen Versuch anzustellen, belastete und entlastete man abwechselnd den Kolben mit einem bekannten Gewichte und las jedesmal 40 Secunden nach einem solchen Vorgange den Stand der Nadel ab. Jeder Versuch wurde mehrere Male wiederholt und aus den erhaltenen Resultaten das Mittel genommen. Der Zeitraum von 40 Secunden musste abgewartet werden, weil dies gerade der Zeitraum war, den das Galvanometer bedurfte, um sich in eine Gleichgewichtslage einzustellen.

Joule hat auch alle Sorgfalt aufgewendet, um den Einfluss etwa vorhandener störender Wirkungen entweder zu ermitteln oder zu eliminiren. Zuerst untersuchte er, ob die Kälte, welche die bei einer Compression der Flüssigkeit nothwendiger Weise eintretende Ausdehnung des Kupfergefässes hervorbrachte, nicht einen störenden Einfluss ausüben könne. Um diesen Umstand kennen zu lernen, überzeugte er sich, welchen Einfluss eine plötzliche Erwärmung des Gefässes ausübte, indem er dasselbe der Wirkung einer lebhaften Wärmequelle aussetzte. Er fand, dass, wenn das Gefäss mit Wasser gefüllt war, es einer vollen Minute bedurfte, ehe der Einfluss einer solchen Temperaturänderung an dem in der Mitte des Gefässes befindlichen Thermoelemente überhaupt merklich wurde.

Man braucht also nicht zu fürchten, dass während der 40 Secunden, welche der Beobachtung am Galvanometer vorausgingen, eine Störung durch die äusserst geringe Abkühlung der Metallhülle hervorgebracht worden sei.

Es erscheint zwar a priori nicht wahrscheinlich, dass ein allseitig gleichmässig auf ein Thermoelement ausgeübter Druck die elektrische Kraft dieses Elementes verändern könne, um jedoch jeden Zweifel zu beseitigen, stellte Joule folgenden Versuch an: er erwärmte die ausserhalb des Gefässes liegende Löthstelle des Thermoelementes, so dass er einen kräftigen Strom erhielt. Hierauf übte er auf den Kolben einen Druck aus, wie in einem gewöhnlichen Versuche. Hätte nun der Druck irgend welchen Einfluss auf die thermoelektrische Kraft der im Innern des Apparates befindlichen Löthstelle hervorgebracht, so würde eine Aenderung des Thermostromes stattgefunden haben, welche, indem sie sich zu dem durch die Compression hervorgebrachten Erwärmungstrome hinzugefügt hätte, einen merklichen Unterschied zwischen diesen Versuchen und den auf gewöhnliche Weise angestellten gezeigt hätte. Es konnte jedoch etwas Derartiges nicht wahrgenommen werden.

Wegen des Einflusses der Reibung konnten endlich die ausgeübten Drucke nicht genau gleich dem Quotienten aus den Belastungen des Kolbens durch die Oberfläche desselben gesetzt werden. Die hierdurch nöthig werdenden Correctionen wurden nach Beendigung der Versuche bestimmt, indem man die durch gegebene Belastungen hervorgebrachten Drucke mit Hülfe eines Compressionsmanometers bestimmte [1]).

---

[1]) Man sehe solche Manometer bei der Beschreibung des Oerstedt'schen Versuches: Müller, Lehrbuch d. Physik u. Meteorologie, 7. Aufl., Bd. 1, S. 130; Wüllner,

Wir werden zunächst die Resultate der Versuche mit Fischthran mittheilen. Bei diesen Versuchen liess man drei Minuten anstatt 40 Secunden verstreichen, ehe man die Ablenkung am Galvanometer notirte. Man hatte nämlich erkannt, dass wegen der Zähflüssigkeit (Viskosität) dieser Flüssigkeit ein so grosser Zeitraum nöthig war, ehe sich die Temperaturerhöhung dem Kupfer-Eisen-Elemente vollständig mittheilte. Die Dichte dieses Oeles bei Null Grad war 0,915, seine specifische Wärme bei 16,5 Grad (unter atmosphärischem Drucke) 0,5223 und sein Ausdehnungscoefficient bei ungefähr 21° gleich 0,0007582. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Druck per Quadratcentimeter.	Temperatur der Flüssigkeit.	Werthe von θ	
		beobachtet.	berechnet.
Kg.	° C.	° C.	° C.
8,19	16,00	0,0792	0,0886
16,17	17,27	0,1686	0,1758
29,17	16,27	0,2663	0,2837

Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen überschreiten $^1/_{20}$ nicht; ohne Zweifel ist eine solche Abweichung um ungefähr 5 Proc. nicht vernachlässigbar; berücksichtigt man jedoch, dass bei so überaus feinen Messungen mancherlei Fehler unvermeidlich sind, und dass es mindestens gewagt ist, ohne Weiteres anzunehmen, dass die specifische Wärme bei Drucken von vielen Atmosphären gleich der bei atmosphärischem Drucke sei, so wird man die Ueberzeugung gewinnen, dass der Verlauf der Versuche die Thomson'sche Formel vollkommen bestätigt.

Noch bemerkenswerther sind die Resultate, welche bei den Versuchen mit Wasser erhalten worden sind. Die Theorie zeigt, dass die Temperaturänderung:

$$\theta = \frac{T \, . \, \pi}{J \, . \, c_p \, . \, \varrho_0} \cdot \alpha' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 31)$$

dem Ausdehnungscoefficienten proportional ist. Der Ausdehnungscoefficient des Wassers ist aber bekanntlich, wenn man von Null ausgeht, sehr veränderlich mit der Temperatur. Er ist zunächst zwischen 0 und 4° negativ, bei 4° ist er Null und über 4° positiv. Hieraus folgt, dass eine Compression von Wasser, dessen Temperatur zwischen 0 und 4° liegt, eine Abkühlung zur Folge haben muss, über 4° dagegen eine Erwärmung, und dass bei 4° die Temperatur durch eine Compression nicht

Experimentalphysik, 3. Aufl., Bd. 1, S. 224; Mousson, Physik auf Grundlage d. Erfahrung, 2. Aufl., Bd. 1, S. 250.

geändert wird. Diese theoretische Voraussagung, welche sich aus der Thomson'schen Formel ziehen lässt, wird in der That durch die Versuche vortrefflich bestätigt, wie nachstehende, der Joule'schen Arbeit entnommene Uebersicht zeigt:

Druck per Quadrat-centimeter.	Temperatur der Flüssigkeit.	Werthe von θ		Differenz.
		beobachtet.	berechnet.	
Kg.	⁰C.	⁰C.	⁰C.	⁰C.
26,19	1,20	— 0,0083	— 0,0071	— 0,0012
26,19	5,00	+ 0,0044	+ 0,0027	+ 0,0017
26,19	11,69	+ 0,0205	+ 0,0197	+ 0,0008
26,19	18,38	+ 0,0314	+ 0,0340	— 0,0026
26,19	30,00	+ 0,0544	+ 0,0563	— 0,0019
16,17	31,37	+ 0,0394	+ 0,0353	+ 0,0041
16,17	40,40	+ 0,0450	+ 0,0476	— 0,0026

7. Bestimmung der specifischen Wärme der Flüssigkeiten bei constantem Volumen.

Nachdem wir die Richtigkeit der Thomson'schen Formel auf experimentellem Wege bestätigt haben, wollen wir uns derselben bedienen, um die specifische Wärme bei constantem Volumen und die latente Wärme der Ausdehnung für Flüssigkeiten zu bestimmen. Es wird hierzu nicht nöthig sein, dass man die durch eine gegebene Compression des Körpers entwickelte Wärme kenne.

Wenn man die latente Wärme der Ausdehnung, also l, für eine Substanz kennt, so kann man aus derselben unmittelbar die specifische Wärme bei constantem Volumen herleiten; es dient hierzu die bekannte Formel (man sehe Abschn. I, §. 52, S. 182):

$$c_p = c_v + l \cdot \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Die von Thomson gegebene Formel (Gleichung 18, Seite 475) aber lautet:

$$l = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial T},$$

und hieraus folgt:

$$c_p - c_v = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 32)$$

Dies ist die für alle Körper gültige Formel, von der die bekannte Gleichung (III., A, 7, Gl. 20, S. 253):

$$c_p - c_v = \frac{p_0 \,.\, v_0 \,.\, \alpha}{J}$$

der auf Gase bezügliche specielle Fall ist.

Nach den Entwickelungen der vorigen Paragraphen (man sehe §. 5, S. 479, Gl. 25) ist:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\alpha'}{\varkappa \,.\, (1 + \alpha' \,.\, t)};$$

multipliciren wir aber hierin Zähler und Nenner der rechten Seite der Gleichung mit v_0 und berücksichtigen, dass:

$$v = v_0 \,.\, (1 + \alpha' \,.\, t)$$

ist, so erhalten wir:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\alpha' \,.\, v_0}{\varkappa \,.\, v}.$$

Setzt man dies ein, so bekommt man für l folgenden Ausdruck:

$$l = \frac{T}{J} \cdot \frac{\alpha'}{\varkappa} \cdot \frac{v_0}{v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 33)$$

Soll diese Formel zur Berechnung der latenten Wärme der Ausdehnung eines Körpers angewendet werden, so muss man sich erinnern, dass $\varkappa$ die Volumenverminderung für eine Druckzunahme von 1 Kg pro Quadratmeter bedeutet; die gewöhnlichen Compressionscoefficienten $\varkappa$ jedoch, die man gewöhnlich in den Lehrbüchern angegeben findet, sind die Compressionen, welche ein Körper durch eine Druckzunahme von einer Atmosphäre erfährt, d. h. durch eine Druckzunahme von 10 334 Kilogramm pro Quadratmeter.

Demnach ist:

$$\varkappa = \frac{\varkappa'}{10334},$$

und somit:

$$l = 10\,334 \cdot \frac{T \,.\, \alpha' \,.\, v_0}{J \,.\, \varkappa' \,.\, v}$$

Die Grösse $\frac{\partial v}{\partial t}$ ist ferner, nach dem was früher entwickelt wurde (Gl. 23, S. 478):

$$\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \,.\, \alpha'.$$

Setzt man diese Werthe nunmehr in die Formel:

$$c_p = c_v + l \cdot \frac{\partial v}{\partial t}$$

ein und bestimmt hieraus den Werth von c_v, so erhält man:

$$c_v = c_p - 10{,}334 \cdot \frac{T \cdot (v_0 \cdot \alpha')^2}{J \cdot \varkappa' \cdot v} \quad \ldots\ldots \quad 34)$$

worin der Meter als Maasseinheit und entsprechend 1000 Kg als Krafteinheit gewählt sind.

Diese Formel führt zu einem wichtigen Resultate. Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung ist nämlich immer negativ, welches Vorzeichen auch α' haben mag, da α' hier nur in der zweiten Potenz auftritt.

Es ergiebt sich somit der Satz:

Die specifische Wärme bei constantem Volumen ist stets kleiner als die specifische Wärme bei constantem Drucke, oder höchstens gleich derselben.

Es gilt daher für alle Substanzen:

$$\frac{c_p}{c_v} \geqq 1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 35)$$

Für einige Flüssigkeiten ist es möglich, die Rechnung auszuführen, da alle nöthigen Daten durch die Versuche gegeben sind.

a. Wasser.

Nach den Versuchen [1]) von Kopp, Pierre, Jolly, Matthiessen, Weidner ist die Ausdehnung des Wassers durch die Wärme bei dem Drucke der Atmosphäre ziemlich genau bekannt. Die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur wird im Allgemeinen durch die empirische Formel:

$$v_t = v_0 \cdot (1 + a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot t^3 + \ldots)$$

dargestellt, worin a, b, c durch Versuche bestimmte Constanten sind.

So giebt z. B. Frankenheim [2]) nach Versuchen von Pierre für Temperaturen von — 15 bis 0° C.:

$$v_t = v_0 \cdot (1 - 0{,}00009417\, t + 0{,}000001449\, t^2 - 0{,}0000005985\, t^3).$$

Kopp [3]) giebt für Temperaturen von 0 bis 25° C.:

$$v_t = v_0 \cdot (1 - 0{,}000061045\, t + 0{,}0000077183\, t^2 - 0{,}00000003734\, t^3).$$

Für Temperaturen von 25 bis 50° C.:

$$v_t = v_0 \cdot (1 - 0{,}000065415\, t + 0{,}0000077587\, t^2 - 0{,}000000035408\, t^3).$$

Für Temperaturen von 50 bis 75° C.:

$$v_t = v_0 \cdot (1 + 0{,}00005916\, t + 0{,}0000031849\, t^2 + 0{,}0000000072848\, t^3).$$

---

[1]) Man sehe die ausführlichen Zusammenstellungen der hierher gehörigen Versuche in:
Wüllner, Experimentalphysik, Bd. 3 (3. Ausgabe), S. 70 bis 77.
Müller, Lehrbuch der Physik und Meteorologie, Bd. 2, S. 646 bis 655.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 86.

[3]) Pogg. Ann. Bd. 77.

Für Temperaturen von 75 bis 100° C.:

$$v_t = v_0 \,.\, (1 + 0{,}00008645\, t + 0{,}0000031892\, t^2 + 0{,}0000000024487\, t^3).$$

Hierdurch sind sowohl die in der Gleichung auftretenden Grössen $v = v_t$, als auch die Werthe von α' bestimmt.

Bekanntlich ist (Gl. 23):

$$\alpha' = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\partial v}{\partial t}.$$

Dies giebt, wenn man für v die algebraische Function einsetzt:

$$\alpha' = a + 2 \,.\, b \,.\, t + 3 \,.\, c \,.\, t^3.$$

Hierin hat man nur für t die betreffende Temperatur und für a, b und c die für diese Temperatur gültigen Werthe der Constanten einzusetzen, um unmittelbar die Grösse α' für einen gegebenen Wärmegrad berechnen zu können.

Weniger bekannt sind die Compressionscoefficienten $\varkappa'$, doch sind einige Zahlen von Grassi allgemein in der Wissenschaft adoptirt; dieselben werden auch durch die älteren Angaben von Aimé, von Colladon und Sturm, und die neueren Arbeiten von Cailletet bestätigt [1]. Es ist nach Grassi [2] bei Wasser:

für t =	0°	10°	25°	43°	53°
$\varkappa'$ =	0,0000503	0,0000480	0,0000456	0,0000442	0,0000441.

Die Grösse c_p, die specifische Wärme bei constantem Drucke, besitzt bekanntlich auch bei verschiedenen Temperaturen wesentlich abweichende Werthe. Nach den vortrefflichen Experimentaluntersuchungen Regnault's [3] lassen sich die specifischen Wärmen des Wassers bei constantem Drucke durch eine ganze algebraische Function von der Form:

$$c_p = 1 + 0{,}00004 \,.\, t + 0{,}0000009 \,.\, t^2$$

innerhalb der Beobachtungsgrenzen genügend darstellen.

Mit Hülfe dieser Versuchsresultate sind die Zahlen der nachstehenden Tabelle berechnet worden. Wenn die Werthe von c_v um kleine Beträge von den durch Clausius, Zeuner, Grashof und Anderen berechneten Zahlen abweichen, so rührt dies hauptsächlich davon her, dass die Werthe von α', je nachdem man die Formeln von Kopp oder die von Anderen anwendet, ziemlich bedeutende Unterschiede zeigen. Die Zahlen von $\varkappa'$ sind für die übrigen Temperaturen aus den Grassi'schen Angaben interpolirt worden.

Wir wollen für $t = 25$ oder $T = 299$ die Rechnung beispielsweise durchführen.

Nach Kopp's Angabe ist für 25°:

$$v = 1{,}0028,$$

---

[1]) Man sehe die Zusammenstellung der hierhergehörigen Versuche in Wüllner's Experimentalphysik, 3 Aufl., Bd. I, S. 231.

[2]) Grassi, Ann. de chim. et de phys., III. Serie, Bd. XXXI, S. 437.

[3]) Regnault, Mémoires de l'Acad., Bd. XXI.

ferner ergiebt sich:

$$\alpha' = -0{,}000061 + 2 \,.\, 0{,}0000077 \times 25 - 3 \,.\, 0{,}0000000373 \times 125$$
$$= 0{,}00024.$$

Es ist ausserdem direct nach **Grassi's** Versuchen in diesem Falle:

$$\varkappa' = 0{,}000046$$

und:

$$c_p = 1{,}0016.$$

Somit ergiebt sich für $t = 25$ oder $T = 299$:

$$c_v = 1{,}0016 - \frac{10{,}334 \,.\, 24 \,.\, 10^{-5} \,.\, 24 \,.\, 10^{-5} \,.\, 1 \,.\, 1 \,.\, 299}{425 \,.\, 46 \,.\, 10^{-6} \,.\, 1{,}0028}$$

oder:

$$c_v = 1{,}0016 - 0{,}0091 = 0{,}9925,$$

folglich:

$$\frac{c_p}{c_v} = 1{,}009.$$

Auf diese Weise ist die nachstehende Tabelle berechnet worden.

Specifische Wärme des Wassers bei constantem Volumen.

t^0 C.	v	$\frac{1}{v_0} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = \alpha'$	$\frac{\partial p}{\partial t} = \varkappa'$	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
— 10	1,0017	— 0,00024	0,000050	0,9997	0,9921	1,008
0	1,0000	— 0,00006	0,000050	1,0000	0,9995	1,001
4	0,9999	± 0,00000	0,000050	1,0002	1,0002	1,000
10	1,0001	+ 0,00008	0,000049	1,0005	0,9996	1,001
20	1,0016	+ 0,00020	0,000046	1,0012	0,9949	1,006
30	1,0041	+ 0,00031	0,000045	1,0020	0,9866	1,016
40	1,0075	+ 0,00039	0,000044	1,0030	0,9774	1,026
60	1,0166	+ 0,00052	0,000044	1,0056	0,9567	1,051
80	1,0286	+ 0,00063	0,000044	1,0090	0,9330	1,081
100	1,0430	+ 0,00080	0,000044	1,0130	0,8891	1,139

Das Wasser zeigt ein besonderes, von anderen Flüssigkeiten abweichendes Verhalten; während im Allgemeinen die specifische Wärme bei constantem Volumen mit wachsender Temperatur zunimmt, nimmt sie bei steigender Temperatur des Wassers dagegen ab, und besitzt beim Dichtigkeitsmaximum ein Maximum.

b. Alkohol.

Nach Kopp's Versuchen ist für Alkohol:

$$v = v_0 . (1 + 0{,}00104139 . t + 0{,}0000007836 . t^2 + 0{,}000000017618 . t^3)$$

und:

$$v_0 = \frac{1}{0{,}8095}.$$

Demnach ist:

$$\alpha' = \frac{1}{v_0} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_{p = const.} = 0{,}001041 + 2 . 0{,}000000784 . t + 3 . 0{,}0000000176 . t^2.$$

Ferner ist die specifische Wärme des Alkohols von Regnault als Function der Temperatur bestimmt worden; es ist:

$$c_p = 0{,}54754 + 0{,}0022436 . t + 0{,}000006618 . t^2.$$

Der Compressionscoefficient $\varkappa'$ ist für diese Flüssigkeit nur für zwei wenig von einander verschiedene Temperaturen bestimmt; es würde unzulässig sein, aus einer so geringen Anzahl von Daten auf die Compressionscoefficienten für andere Temperaturen zu schliessen und wir begnügen uns daher, die specifische Wärme für diese beiden Temperaturen zu bestimmen.

Specifische Wärme des Aethylalkohols bei constantem Volumen.

t	v	$\frac{1}{v_0} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = \alpha'$	$\varkappa'$	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
7,3	1,2448	0,001055	0,0000828	0,5643	0,4520	1,248
13,1	1,2524	0,001071	0,0000904	0,5781	0,4705	1,229

c. Aethyläther.

Auch für Aether sind die nöthigen physikalischen Constanten von denselben Physikern, welche vorhin genannt wurden, bestimmt worden.

Nach Kopp ist für Aether, dessen specifisches Volumen $v_0 = \frac{1}{0{,}73658}$:

$$v = v_0 . (1 + 0{,}00148026 . t + 0{,}00000350316 . t^2 + 0{,}000000027007 . t^3),$$

und hiernach:

$$\alpha' = 0{,}00148026 + 2 . 0{,}00000350316 . t + 3 . 0{,}000000027007 . t^2.$$

Nach **Regnault** ist die specifische Wärme bei constantem Drucke:

$$c_p = 0{,}52901 + 0{,}0005918 \,.\, t.$$

Nach **Grassi** ist der Compressionscoefficient für Aether bei 0° gleich 0,000111, bei 14° ist $\varkappa' = 0{,}000140$. Unter Anwendung dieser Formeln und Zahlwerthe findet man nach Gleichung 34) die

Specifische Wärme des Aethers bei constantem Volumen.

t	v	α'	$\varkappa'$	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
0	1,3576	0,00148	0,000111	0,5290	0,3512	1,506
14	1,3868	0,00159	0,000140	0,5373	6,3699	1,453

d. Quecksilber.

Das Quecksilber zeichnet sich durch seinen ausserordentlich geringen Compressionscoefficienten aus; **Grassi** scheint den Werth dieser Constanten jedoch nur für 0° bestimmt zu haben. Es ist $\varkappa' = 0{,}0000295$.

Nach **Regnault's** Bestimmungen ist das Volumen des Quecksilbers durch folgende Formel gegeben:

$$v = v_0 \,.\, (1 + 0{,}000179 \,.\, t + 0{,}00000002523 \,.\, t^2),$$

und hierin ist $v_0 = \frac{1}{13{,}596} = 0{,}073551$.

Ueber die specifische Wärme des Quecksilbers bei 0° sind sehr verschiedene Zahlen im Gebrauche; nach **Regnault** ist die specifische Wärme des Quecksilbers für mittlere Temperaturen 0,0333, von Anderen findet man nach der Methode der Ausstrahlung die specifische Wärme des Quecksilbers bei 0° zu 0,0280 angegeben. Wir wollen, mit Rücksicht auf das Gewicht der einzelnen Versuche, bei 0° $c_p = 0{,}0320$ annehmen.

Hieraus ergiebt sich für die Bestimmung der

specifischen Wärme des Quecksilbers bei constantem Volumen.

t	v	α'	$\varkappa'$	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
0°	0,07355	0,000179	0,00000295	0,0320	0,0267	1,198

8. Anwendung der Thomson'schen Formel auf feste Körper.

In den vorstehenden theoretischen Betrachtungen haben wir uns in keiner Weise auf den flüssigen Zustand der Körper beschränkt; die entwickelten Formeln sind von allgemeiner Gültigkeit, können daher ebensogut auf feste Körper und auf unvollkommene Gase und Dämpfe angewendet werden. Für feste Körper hat man bis jetzt jedoch nur höchst untergeordneten Gebrauch gemacht.

Für feste Körper kann man die Formel, welche die einer plötzlichen Druckänderung entsprechende Temperaturerhöhung ergiebt, nicht mit Erfahrungsresultaten vergleichen; denn es giebt kein Mittel, um auf die gesammte Oberfläche eines Körpers einen gleichmässigen Druck auszuüben, so dass man trotzdem gleichzeitig die Temperatur zu beobachten im Stande ist. Das einzige Mittel, um auf alle Oberflächentheile eines festen Körpers wirklich einen gleichmässigen Druck auszuüben, besteht darin, dass man ihn mit einer Gas- oder Flüssigkeitsatmosphäre umgiebt. Schliesst man aber einen Körper in eine Flüssigkeit ein, die man plötzlich comprimirt, so findet zwar eine Wärmeentwickelung im Innern des Körpers statt, diese Wärme theilt sich jedoch der Flüssigkeit so rasch mit, dass sich die Temperaturerhöhung nur sehr schwierig bestimmen lässt. Mit Gas ist es sehr schwierig einen Körper einer plötzlichen Compression zu unterwerfen. Das einzige Mittel wäre noch, wenn man ein grosses Reservoir mit comprimirtem Gase füllte, und dann plötzlich ein kleines Reservoir mit diesem in Verbindung setzte, in dieses kleine Reservoir könnte man den zu comprimirenden Körper in solcher Menge einbringen, dass nur ein sehr geringes Volumen von dem einströmenden Gase auszufüllen wäre. — Immerhin würde aber zu dem Einströmen eine nicht verschwindend kleine Zeit gehören, und man würde damit Gefahr laufen, aus den Voraussetzungen der Formel, dass nämlich die Druckänderung eine plötzliche sei und keine Mittheilung von Wärme stattfinde, herauszutreten.

Ebenso ist die Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Volumen nahezu unmöglich, da man den cubischen Compressionscoefficienten für feste Körper nicht kennt. Alle Methoden, durch die man versucht hat, den Compressionscoefficienten mit den Elasticitätsconstanten in Beziehung zu setzen, beruhen auf Voraussetzungen, deren Zulässigkeit in der Elasticitätstheorie noch bestritten wird.

Die Elasticitätsversuche werden bekanntlich in wesentlich anderer Weise als die Compressionsversuche angestellt. Während man bei Untersuchungen über die Elasticität fester Körper meist nur prismatische Körper in ihren Längenrichtungen gewissen positiven oder negativen

Drucken aussetzt und die Längenänderung beobachtet, handelt es sich bei Compressionsexperimenten um einen allseitig ganz gleichen Druck und die hieraus resultirende Volumenänderung.

Schon Poisson[1]) hat eine hierhergehörige Annahme gemacht; er gab an, dass die cubische Zusammendrückbarkeit, wenn der Druck p auf jede Flächeneinheit der ganzen Oberfläche eines Prismas wirkt, gleich $\frac{3}{2}\frac{\lambda}{l}$ gesetzt werden könne, wenn l die Länge des Prismas und λ die Längenänderung desselben ist, für den Fall, dass an der Flächeneinheit der Endfläche die Kraft p wirkt.

Somit wäre, wenn v das Volumen und δv die Volumenänderung ist:

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{3}{2}\frac{\lambda}{l},$$

oder, da $\lambda = \frac{p \,.\, l}{E}$, worin E der Elasticitätscoefficient, so ist:

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{3}{2}\frac{p}{E}.$$

In neuerer Zeit ist jedoch die Richtigkeit dieser Beziehung mehrfach bezweifelt worden; Wertheim[2]) giebt an, dass, wenn man:

$$\frac{\delta v}{v} = n \cdot \frac{\lambda}{l}$$

setze, innerhalb der Elasticitätsgrenze $n = 1$ zu setzen sei, Kirchhoff[3]) endlich gelangt zu dem Resultate, dass n überhaupt nicht eine allgemein feststehende, sondern eine mit dem Materiale veränderliche und für dieses charakteristische Zahl sei.

Setzt man nun:

$$\frac{dv}{v} = -n \cdot \frac{dp}{E}$$

ein, so folgt hieraus:

$$\frac{dv}{dp} = -n \cdot \frac{v}{E},$$

und somit, da für $t = const.$, $\frac{dv}{dp}$ mit $\frac{\partial v}{\partial p}$ vertauscht werden kann:

$$\frac{\partial v}{\partial p} = -v \,.\left(\frac{n}{E}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 36)$$

Die Formel bleibt also im Uebrigen ungeändert, es tritt nur an die Stelle von $\varkappa$ die Grösse $\left(\frac{n}{E}\right)$. Somit ist:

---

[1]) Poisson, Mémoires de l'Acad. Bd. VII.
[2]) Wertheim, Pogg. Ann. Bd. 78.
[3]) Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 108, S. 369.

$$l = \frac{T}{J} \cdot \frac{\alpha' . v_0 . E}{n . v} \quad \text{. . . . . 37)}$$

Ferner ist:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 . \alpha'$$

und (man sehe I, C, 52, S. 182):

$$c_p = c_v + l \cdot \frac{\partial v}{\partial t},$$

folglich:

$$c_v = c_p - \frac{T . \alpha'^2 . v_0^2 . E}{J . n . v} \quad \text{. . . . . 38)}$$

Setzt man nun hierin für v das specifische Gewicht:

$$v = \frac{1}{s}$$

und führt als Einheit den Meter und entsprechend die Tonne ein, so erhält man:

$$c_v = c_p - \frac{T . \alpha'^2 . s . E}{J . n . s_0^2}.$$

Für diese Rechnungen, welche ohnehin eine sehr geringe Genauigkeit zulassen, da die Werthe α' und E nicht an denselben Stücken, sondern an verschiedenen Exemplaren gemessen sind, genügt es, c_v für 0^0 zu berechnen und die Werthe von α' und E für 0^0 durch eine rohe Interpolation aus den Angaben für verschiedene Temperaturen zu bestimmen.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass der cubische Ausdehnungscoefficient das Dreifache des linearen ist, und dass der Elasticitätscoefficient, wie man ihn in Lehrbüchern findet, das Gewicht in Kilogrammen ist, welches pro Quadratmillimeter Querschnitt wirken muss, um eine Verlängerung um die eigene Länge hervorzubringen. Bezeichnet man also den linearen thermischen Ausdehnungscoefficienten mit δ, so ist der cubische Ausdehnungscoefficient α':

$$\alpha' = 3\, \delta$$

und ist E' der Elasticitätscoefficient für Quadratmillimeter und Kilogramm, so ist E für Tonnen und Quadratmeter:

$$E = \frac{1000^2 . E'}{1000} = 1000 . E'.$$

Wir wollen nun die Zahlendaten einführen und c_v sowohl für die Poisson'sche Annahme $n = \frac{3}{2}$ als für die Werthheim'sche $n = 1$ berechnen. Dann ist, für $n = 1$:

$$c_v = c_p - \frac{1000 . 274 . \alpha'^2 . E'}{425 . s}$$

und, für $n = \frac{3}{2}$:

$$c_v = c_p - \frac{2000 \,.\, 274 \,.\, \alpha'^2 \,.\, E'}{3 \,.\, 425 \,.\, s}.$$

Nach den Versuchen von Matthiessen[1]) sind die Ausdehnungscoefficienten für 0°, nach den üblichen Annahmen die specifischen Gewichte und die Elasticitätscoefficienten für 0° gewählt worden. Man findet für

die specifische Wärme bei constantem Volumen einiger Metalle (bei 0°).

	s	$\alpha = 3\,\delta$	E'	c_p	$n = 1$		$n = \frac{3}{2}$	
					c_v	$\frac{c_p}{c_v}$	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
Eisen . . .	7,79	0,000031	18100	0,1138	0,1124	1,012	0,1129	1,008
Kupfer . .	8,90	0,000044	12100	0,0940	0,0923	1,018	0,0929	1,012
Silber . . .	10,57	0,000054	7400	0,0570	0,0557	1,023	0,0561	1,016
Platin . . .	21,54	0,000026	15800	0,0324	0,0321	1,009	0,0322	1,006

Da jedoch, wie schon vorher erwähnt wurde, die Grösse von n für die verschiedenen Substanzen noch nicht fest steht, so ist den obigen Rechnungen nur geringes Gewicht beizulegen.

9. Ableitung der allgemeinen Formeln.

Ehe wir jedoch weiter in diesen Betrachtungen fortschreiten, wird es nützlich sein, die allgemeinen Formeln einzuschalten, welche sich aus dem ersten und zweiten Hauptsatze bei Volumenänderungen ergeben[2]).

Es mögen x und y zwei beliebige unabhänge Variabeln sein, durch welche der Zustand des Körpers definirt werden kann. Es ist dies schon früher (I, C, 54, S. 183) von uns geschehen, und es wurde dort gezeigt, dass man alsdann die Wärmemenge dQ, welche der Gewichtseinheit des betreffenden Körpers zugeführt werden muss, um eine Zustandsänderung hervorzubringen, die einer Aenderung der Variabeln um dx und dy entspricht, durch:

[1]) Matthiessen, Philos. Mag., 4. Serie, Bd. XXXII, 1866.

[2]) Man sehe die Ableitung und übersichtliche Zusammenstellung bei Clausius: Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Abhandlungen, Bd. II, S. 1 bis 44.

$$dQ = X \,.\, dx + Y \,.\, dy \quad \ldots\ldots\ldots \quad 39)$$

darstellen kann. Hierin ist:

$$X = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

$$Y = \frac{\partial Q}{\partial y}.$$

Nun ist nach dem ersten Hauptsatze (Gleichung I):

$$J \,.\, dQ = dU + dS,$$

und wenn man hierin die angedeuteten Differentiationen ausführt und die Bezeichnungen:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{\partial S}{\partial x} = m \text{ und } \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial S}{\partial y} = n \quad \ldots\ldots\ldots \quad 40)$$

anwendet, so ist:

$$X \,.\, dx + Y \,.\, dy = \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} \cdot dx + \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial U}{\partial y} \cdot dy + m \,.\, dx + n \,.\, dy.$$

Hieraus folgt sofort, da diese Gleichung für alle beliebigen Werthe von dx und dy, also auch für $dx = 0$ und auch für $dy = 0$ gelten muss:

$$X = \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} + m$$

$$Y = \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial U}{\partial y} + n.$$

Differentiirt man die erste dieser Gleichungen nach y, die zweite nach x und berücksichtigt, dass:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \,.\, \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \,.\, \partial x}$$

sein muss, so ergiebt sich durch Subtraction:

$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial m}{\partial y} - \frac{\partial n}{\partial x}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad 41)$$

In gleicher Weise behandeln wir nunmehr auch die Gleichung II) des zweiten Hauptsatzes. Diese lautet, nach Substitution des Werthes von dQ aus 39):

$$\int \left(\frac{X}{T} \cdot dx + \frac{Y}{T} \cdot dy \right) = 0.$$

Da der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck für jeden vollständigen, umkehrbaren Kreisprocess Null ist, d. h. jedesmal, wenn x und y dieselben Werthe annehmen, ebenfalls ein und denselben Werth wieder erhält, so folgt, dass dieser unter dem Integralzeichen stehende Werth das vollständige Differential einer Function von x und y ist.

Demnach muss (man sehe die Anmerkung am Schlusse der Seite 179):

$$\frac{\partial \frac{X}{T}}{\partial y} = \frac{\partial \frac{Y}{T}}{\partial x} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 42)$$

sein.

Führt man hier die angedeutete Differentiation aus und beachtet, dass T, die Temperatur des Körpers, ebenfalls eine Function von x und y ist, so ergiebt sich:

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{X}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{Y}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x},$$

und hieraus, wenn man beiderseitig mit T^2 multiplicirt:

$$T \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right) = X \cdot \frac{\partial T}{\partial y} - Y \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad \ldots \ldots \quad 43)$$

Wenn man hierin linker Hand die Gleichung 41) substituirt, ergiebt sich:

$$T \cdot \left(\frac{\partial m}{\partial y} - \frac{\partial n}{\partial x}\right) = X \cdot \frac{\partial T}{\partial y} - Y \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad \ldots \ldots \quad 44)$$

Für den Fall, dass wir es mit einem allseitig gleichen, auf der Oberfläche normalen Druck p zu thun haben, ist bekanntlich:

$$dS = p \,.\, dv$$

oder:

$$dS = p \,.\, \left(\frac{\partial v}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial v}{\partial y} \cdot dy\right).$$

Nun ist aber nach 40):

$$\frac{dS}{J} = m \,.\, dx + n \,.\, dy.$$

Hieraus ergiebt sich sofort:

$$m = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v}{\partial x},$$

$$n = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v}{\partial y}.$$

Ferner ist aber:

$$\frac{\partial m}{\partial y} = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v^2}{\partial x \,.\, \partial y} + \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

und:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v^2}{\partial y \,.\, \partial x} + \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}.$$

Wenn man dies und auch für X und Y die ursprünglichen Grössen einsetzt, erhält man:

$$\frac{T}{J} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}\right) = \frac{\partial Q}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial y} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad . \; . \quad 45)$$

Dies ist die allgemeine Formel für den in der mechanischen Wärmetheorie häufigsten Fall, dass als äussere Kraft lediglich ein allseitig gleicher, auf die Oberfläche normaler Druck p auftritt.

Unsere früher aufgestellten Formeln ergeben sich hieraus als specielle Fälle, je nachdem man für x und y irgend ein Paar der Grössen p, v, T wählt.

Man kann jede der drei Grössen v, p und T als eine Function der beiden anderen ansehen, und es bestehen demnach die drei Gleichungen:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 46)$$

$$dp = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial p}{\partial v} \cdot dv \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 47)$$

$$dT = \frac{\partial T}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial T}{\partial v} \cdot dv \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 48)$$

Hierin kann man auch $\frac{\partial v}{\partial T}$ durch $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p = const.}$ ersetzen, $\frac{\partial v}{\partial p}$ durch $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T = const.}$ u. s. f., da man bei der partiellen Differentiation einer Grösse lediglich die Beziehung dieser Grösse zu den Differentiationsvariabeln, nicht aber zu irgend welchen anderen unabhängigen Variabeln zu berücksichtigen hat.

Zwischen den sechs Grössen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v = const.}; \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T = const.}; \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p = const.}; \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T = const.};$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{p = const}; \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{v = const.}$$

bestehen aber mehrfache Beziehungen.

Zunächst ist es klar, dass, wenn z. B. $v = const.$ ist, p lediglich als Function von T und T lediglich als Function von p angesehen werden kann, dass mithin:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v = const.} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{v = const.}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 49)$$

sein muss und ähnlich:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T = const.} = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T = const.}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 50)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{p\,=\,const.} = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p\,=\,const.}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 51)$$

Hierin ist nun $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T\,=\,const.}$ der negative Werth des wahren Compressionscoefficienten einer Substanz bezogen auf das Volumen v, und ähnlich $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p\,=\,const.}$ der cubische Ausdehnungscoefficient (man sehe diesen Abschnitt, 5, Gl. 21 und 23, S. 477 und 478), mithin:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p\,=\,const.} = v_0 \,.\, \alpha' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 52)$$

und:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T\,=\,const.} = -\, v \,.\, K \quad \ldots\ldots\ldots \quad 53)\,[1]$$

Die Grösse $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v\,=\,const.}$, für welche zur Zeit ein Name noch nicht eingeführt ist, wollen wir den thermischen Pressungscoefficienten nennen und mit e bezeichnen, so dass:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v\,=\,const.} = e \quad \ldots\ldots\ldots \quad 54)$$

ist.

Führen wir diese Bezeichnungen ein, so ergiebt sich aus 46), 47), 48):

$$dv = v_0 \,.\, \alpha' \,.\, dT - v \,.\, K \,.\, dp;$$

$$dp = e \,.\, dT - \frac{1}{v \,.\, K} \cdot dv;$$

$$dT = \frac{1}{e} \cdot dp + \frac{1}{v_0 \,.\, \alpha'} \cdot dv.$$

Setzt man nun $dp = 0$, so ergiebt sich:

$$\frac{dv}{dT} = v_0 \,.\, \alpha'$$

und:

$$0 = e \,.\, dT - \frac{1}{v \,.\, K} \cdot dv,$$

oder:

$$0 = \left(e - \frac{v_0 \,.\, \alpha'}{v \,.\, K}\right) \cdot dT.$$

Hieraus aber folgt, wenn man durch dT und durch e dividirt:

$$\frac{v_0 \,.\, \alpha'}{v \,.\, e \,.\, K} = 1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 55)\,[2]$$

[1]) Um Missverständnissen vorzubeugen, wollen wir von jetzt ab den wahren Compressionscoefficienten statt mit $\varkappa$, durch K bezeichnen.

[2]) Diese Relation ist in etwas anderer Form zuerst von Clausius gegeben worden. Abhandlungen, Bd. II, S. 25. Gl. 27.

Mit Hülfe dieser Gleichung und der drei Gleichungen 49), 50), 51) ist man im Stande, jedes Paar der oben erwähnten sechs Differentialquotienten durch jedes Paar anderer auszudrücken.

Nach den früher von uns gewählten Bezeichnungen (I, C, 49 bis 53, S. 177 bis 182) ist:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{v\,=\,const.} = c_v \quad \ldots \quad 56) \qquad \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p\,=\,const.} = c_p \quad \ldots \quad 57)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_{T\,=\,const.} = l \quad \ldots \quad 58) \qquad \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{T\,=\,const.} = h \quad \ldots \quad 59)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_{p\,=\,const.} = \lambda \quad \ldots \quad 60) \qquad \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{v\,=\,const.} = k \quad \ldots \quad 61)$$

und zwischen diesen sechs Grössen bestehen ebenfalls vier Gleichungen, nämlich:

$$c_p = c_v + l \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$$

$$h = l \cdot \frac{\partial v}{\partial p}$$

$$\lambda = l + c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial v}$$

oder mit Rücksicht auf 51) und die vorletzte Formel: $\lambda = c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v}$ und

$$k = c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p}.$$

Ersetzt man hierin ebenfalls die partiellen Differentialquotienten, wie vorhin, durch die bekannten drei Coefficienten α', K und e, so ist:

$$c_p = c_v + l \,.\, \alpha' \,.\, v_0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 62)$$

$$h = -\, l \,.\, K \,.\, v \quad \ldots\ldots\ldots \quad 63)$$

$$\lambda = l + \frac{c_v}{\alpha' \,.\, v_0} = \frac{c_p}{v_0 \,.\, \alpha'} \quad \ldots\ldots \quad 64)$$

$$k = \frac{c_v}{e} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 65)$$

Wenn also nur Druck, Volumen und Temperatur in Frage kommen, so giebt es neun Coefficienten, durch welche der Körper charakterisirt wird, nämlich:

$$c_p,\ c_v,\ l,\ \lambda,\ h,\ k,\ \alpha',\ K,\ e,$$

zwischen diesen bestehen fünf Gleichungen; mithin genügt es, vier dieser Grössen zu kennen, um alsdann alle bestimmen zu können.

Meist sind aber nur drei, nämlich c_p, α' und K, und auch diese nur unvollkommen bekannt; es muss mithin noch eine Methode geschaffen werden, durch die man im Stande ist, eine vierte dieser Grössen zu er-

mitteln. Für Gase und Dämpfe kann man noch ohne grosse Schwierigkeiten die Grösse e bestimmen.

Wenn man diese Grössen nun in die allgemeinen Formeln:

$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{1}{J} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}\right);$$

$$T \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right) = X \cdot \frac{\partial T}{\partial y} - Y \cdot \frac{\partial T}{\partial x};$$

$$\frac{J}{T} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}\right) = X \cdot \frac{\partial T}{\partial y} - Y \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

einsetzt, worin bekanntlich:

$$X = \frac{\partial Q}{\partial x}, \; Y = \frac{\partial Q}{\partial y}, \; m = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v}{\partial x}, \; n = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v}{\partial y}$$

ist, so ergeben sich folgende Gleichungssysteme:

a) T und v als unabhängige Variabeln.

Dann ist, wenn $x = T$ und $y = v$ angenommen wird:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial T} = 1, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = 1, \quad \frac{\partial v}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial v} = 0,$$

$$X = \frac{\partial Q}{\partial T} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{v = const.} = c_v,$$

$$Y = \frac{\partial Q}{\partial v} = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_{T = const.} = l,$$

$$m = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v}{\partial T} = 0,$$

$$n = \frac{1}{J} \cdot p,$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} - \frac{\partial l}{\partial T} = -\frac{1}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial T},$$

oder:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} - \frac{\partial l}{\partial T} = -\frac{e}{J}$$

und:

$$T \cdot \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} - \frac{\partial l}{\partial T}\right) = - l,$$

oder endlich:

$$-\frac{T}{J} \cdot e = - l.$$

Setzt man hierin aus 55) für e seinen Werth:

$$e = + \frac{\alpha'}{K} \cdot \frac{v_0}{v},$$

so ergiebt sich:

$$l = \frac{T \,.\, \alpha' \,.\, v_0}{J \,.\, K \,.\, v} \quad \text{. . . . .} \quad 66)$$

Da aber:

$$d\,Q = c_v \,.\, d\,T + l \,.\, dv,$$

so findet man:

$$d\,Q = c_v \,.\, d\,T + \frac{T \,.\, e}{J} \cdot dv,$$

oder:

$$d\,Q = c_v \,.\, d\,T + \frac{T \,.\, \alpha' \,.\, v_0}{J \,.\, K \,.\, v} \cdot dv \quad \text{. . . . . . .} \quad 67)$$

b) p und T als unabhängige Variabeln.

Dann ist, wenn $x = p$ und $y = T$ gewählt wird:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \; \frac{\partial T}{\partial y} = 1, \; \frac{\partial p}{\partial x} = 1, \; \frac{\partial p}{\partial y} = 0,$$

$$X = \frac{\partial Q}{\partial p} = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{T\,=\,const.} = h,$$

$$Y = \frac{\partial Q}{\partial T} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p\,=\,const} = c_p,$$

$$m = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T\,=\,const.} = - \frac{1}{J} \cdot p \,.\, v \,.\, K,$$

$$n = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{1}{J} \cdot p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p\,=\,const.} = \frac{1}{J} \cdot p \,.\, v_0 \,.\, \alpha',$$

$$\frac{\partial h}{\partial T} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = - \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$$

oder:

$$\frac{\partial h}{\partial T} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = - \frac{1}{J} \cdot v_0 \,.\, \alpha'.$$

Ferner ist:

$$T \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial T} - \frac{\partial c_p}{\partial p}\right) = h,$$

somit:

$$h = - \frac{T}{J} \cdot v_0 \,.\, \alpha' \quad \text{. . . . .} \quad 68)$$

Da in diesem Falle:

$$d\,Q = c_p \,.\, d\,T + h \,.\, dp,$$

so ergiebt sich:

$$d\,Q = c_p \,.\, d\,T - \frac{T}{J} \cdot v_0 \,.\, \alpha' \,.\, dp \quad \text{. . . . . . .} \quad 69)$$

c) v und p als unabhängige Variabeln.

Dann ist, wenn $v = x$, $p = y$ gesetzt wird:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 1, \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \frac{\partial v}{\partial x} = 1, \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v = const.}} = \frac{1}{e},$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial v} = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p = const.}} = \frac{1}{v_0 \,.\, \alpha'},$$

$$X = \frac{\partial Q}{\partial v} = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_{p = const.} = \lambda,$$

$$Y = \frac{\partial Q}{\partial p} = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{v = const.} = k,$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial p} - \frac{\partial k}{\partial v} = \frac{1}{J},$$

$$T \,.\, \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p} - \frac{\partial k}{\partial v}\right) = \frac{\lambda}{e} - \frac{k}{v_0 \,.\, \alpha'},$$

$$\frac{T}{J} = \frac{\lambda}{e} - \frac{k}{v_0 \,.\, \alpha'}.$$

Bekanntlich ist dann:

$$d\,Q = \lambda \,.\, dv + k \,.\, dp.$$

Nun ist aber nach den Gleichungen 62) bis 65):

$$k = \frac{c_v}{e}, \ \lambda = l + \frac{c_v}{\alpha' \,.\, v_0},$$

und:

$$\lambda = \frac{c_p}{\alpha' \,.\, v_0}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 70)$$

demnach:

$$d\,Q = \frac{c_p}{\alpha' \,.\, v_0} \cdot dv + \frac{c_v}{e} \cdot dp \quad \ldots \ldots \ldots \quad 71)$$

10. Die adiabatischen Coefficienten [1]).

Wenn man in den drei Formeln 67), 69), 71):

$$d\,Q = c_v \,.\, d\,T + \frac{T \,.\, e}{J} \cdot dv,$$

---

[1]) Man sehe hierzu: J. J. Müller: Ueber das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Drucke und bei constantem Volumen. Pogg. Ann. Bd. 154, S. 113.

$$dQ = c_p \,.\, dT - \frac{T}{J} \cdot v_0 \,.\, \alpha' \,.\, dp,$$

$$dQ = \frac{c_p}{\alpha' \,.\, v_0} \cdot dv + \frac{c_v}{e} \cdot dp$$

$dQ = 0$ setzt, so betrachtet man den Fall, dass man es mit adiabatischen Zustandsänderungen zu thun hat. Bezeichnet man die hierauf bezüglichen Differentiale, welche nunmehr nicht mehr unabhängig von einander sind, mit dem Zeichen ϑ, so ergiebt sich:

$$0 = c_v \,.\, \vartheta T + \frac{T \,.\, e}{J} \cdot \vartheta v$$

$$0 = c_p \,.\, \vartheta T - \frac{T \,.\, v_0 \,.\, \alpha'}{J} \cdot \vartheta p$$

$$0 = \frac{c_p}{\alpha' \,.\, v_0} \cdot \vartheta v + \frac{c_v}{e} \cdot \vartheta p.$$

Hieraus kann man folgende Quotienten der Differentiale ableiten:

$$\frac{\vartheta v}{\vartheta T} = - \frac{J \,.\, c_v}{T \,.\, e} \quad \dots\dots\dots\dots \quad 72)$$

$$\frac{\vartheta p}{\vartheta T} = \frac{c_p \,.\, J}{T \,.\, v_0 \,.\, \alpha'} \quad \dots\dots\dots\dots \quad 73)$$

$$\frac{\vartheta v}{\vartheta p} = - \frac{c_v \,.\, \alpha' \,.\, v_0}{e \,.\, c_p} \quad \dots\dots\dots \quad 74)$$

Diese Quotienten spielen nun für die Zustandsänderungen längs einer adiabatischen Curve genau dieselbe Rolle, wie die Differentialquotienten $\frac{\partial v}{\partial T}, \frac{\partial p}{\partial T}, \frac{\partial v}{\partial p}$ für eine beliebige Zustandsänderung, in welcher die Wärmemenge dQ mitgetheilt wird. Schreiben wir daher:

$$\frac{\vartheta v}{\vartheta T} = v_0 \,.\, (\alpha'); \; \frac{\vartheta p}{\vartheta T} = (e); \; \frac{\vartheta v}{\vartheta p} = - v \,.\, (K),$$

so können wir:

(α') den adiabatischen, cubischen Ausdehnungscoefficienten,
(e) den adiabatischen, thermischen Pressungscoefficienten,
(K) den adiabatischen Compressionscoefficienten nennen.

Setzt man dies ein und dividirt die Gleichung 73) durch 72), so ergiebt sich:

$$\frac{(e)}{v_0 \,.\, (\alpha')} = - \frac{c_p \,.\, e}{c_v \,.\, v_0 \,.\, \alpha'},$$

oder wenn man gleichzeitig:

$$\frac{c_p}{c_v} = \varkappa$$

substituirt:

$$\frac{(e)}{v_0 \,.\, (\alpha')} = - \varkappa \cdot \frac{e}{v_0 \,.\, \alpha'}.$$

Nach der dritten Gleichung aber ist:

$$- v \,.\, (K) = \frac{v_0 \,.\, \alpha'}{\varkappa \,.\, e}.$$

Wenn man dies einsetzt, so findet man für die **adiabatischen Coefficienten** eine ganz ähnliche Relation, wie für die gewöhnlichen, nämlich:

$$\frac{v_0 \,.\, (\alpha')}{v \,.\, (e) \,.\, (K)} = 1 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 75)$$

Benutzt man nun weiter die bekannte Gleichung 32) (S. 485):

$$c_p - c_v = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{\partial p}{\partial T},$$

oder:

$$c_p - c_v = \frac{T}{J} \cdot v_0 \,.\, \alpha' \,.\, e, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 76)$$

so kann man unmittelbar die Beziehung finden, in welcher die adiabatischen Coefficienten (α'), (e), (K) zu den gewöhnlichen α', e, K stehen.

Dividirt man nämlich mit der Gleichung 72) in $\alpha' \,.\, v_0$, so ergiebt sich:

$$\frac{\alpha' \,.\, v_0}{(\alpha') \,.\, v_0} = - \frac{T \,.\, e \,.\, \alpha' \,.\, v_0}{J \,.\, c_v},$$

mithin unter Berücksichtigung von 76):

$$\frac{\alpha'}{(\alpha')} = 1 - \varkappa \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 77)$$

Entsprechend findet man, wenn mit Gleichung 73) beiderseitig in e dividirt wird:

$$\frac{e}{(e)} = \frac{T \,.\, \alpha' \,.\, v_0 \,.\, e}{J \,.\, c_p},$$

oder:

$$\frac{e}{(e)} = \frac{c_p - c_v}{c_p}$$

$$\frac{e}{(e)} = 1 - \frac{1}{\varkappa} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 78)$$

Die Gleichung 74) aber ergiebt unmittelbar:

$$\frac{(K)}{K} = \frac{1}{\varkappa} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 79)$$

Durch diese drei Gleichungen sind die drei adiabatischen Coefficienten vollkommen bestimmt.

Nachstehende kleine Tabelle enthält dieselben zusammengestellt

mit den gewöhnlichen, für die Temperatur 0° der **Celsius'schen** Scala [1]):

	α'	(α')	K	(K)	e	(e)
Wasser . . .	— 0,000065	+ 0,108	0,0000503	0,0000503	— 1,29	2004
Aether . . .	+ 0,001480	— 0,0029	0,000111	0,0000737	- 13,33	38,0
Quecksilber .	+ 0,000179	— 0,000904	0,00000295	0,0000025	60,70	361,6

11. Die Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles; andere Ableitung der Grösse $\varkappa$.

Bekanntlich ergiebt die Elasticitätstheorie für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles den Ausdruck:

$$\Omega = \sqrt{\frac{(E)}{\varrho}},$$

worin ϱ die Dichte und (E) den Elasticitätscoefficienten bezeichnet. Da aber allgemein angenommen wird, dass ein Austausch von Wärme während der Compressionen und Dilatationen bei den Longitudinalwellen nicht stattfindet, so muss (E) der adiabatische Elasticitätscoefficient sein, welcher von dem gewöhnlichen E verschieden ist [2]). Der gewöhnliche Elasticitätscoefficient bezieht sich ja bekanntlich auf die Ausdehnung durch Zug bei constanter Temperatur. Nun ist aber:

$$E = -\frac{dp}{\frac{dv}{v}},$$

wenn man mit dv die Aenderung des Volumens v bezeichnet, welche eintritt, wenn bei constanter Temperatur der Druck p um dp wächst.

Hieraus kann man bilden:

$$E = -v \cdot \frac{1}{\frac{dv}{dp}},$$

oder da wir den Quotienten $\frac{dv}{dp}$ bei constanter Temperatur mit $\frac{\partial v}{\partial p}$ vertauscht haben, so ist:

---

1) Zur Berechnung dienen die in §. 7 gegebenen Werthe von $\varkappa$. Die Grössen e resp. (e) sind mit Hülfe der Gleichungen 55) und 75) abgeleitet worden.

2) Auf diesen Unterschied scheint zuerst Maxwell aufmerksam gemacht zu haben. Man sehe dessen: Theory of heat, 2. Aufl., S. 169.

$$E = \frac{-v}{\frac{\partial v}{\partial p}} = \frac{1}{K}, \quad \text{80)}$$

d. h. der cubische Elasticitätscoefficient ist der resciproke Werth des cubischen Compressionscoefficienten.

In ganz gleicher Weise ergiebt sich für den adiabatischen Elasticitätscoefficienten:

$$(E) = \frac{-v}{\frac{\partial v}{\partial p}} = \frac{1}{(K)}$$

und hieraus sofort:

$$(E) = \varkappa \, . \, E, \quad \text{81)}$$

d. h. der adiabatische Elasticitätscoefficient ist gleich dem Producte des gewöhnlichen oder isothermischen Elasticitätscoefficienten mit dem Quotienten $\varkappa$ der specifischen Wärme.

Hieraus folgt, dass die Laplace'sche Correction [1]), durch welche die Newton'sche Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Luft mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung gebracht wurde, ganz allgemein für alle Körper gültig ist. Es ist demnach:

$$\Omega = \sqrt{\frac{E}{\varrho} \cdot \varkappa} \quad \text{82)}$$

Hierin ist E der gewöhnliche Elasticitätscoefficient, ϱ die Dichte und $\varkappa$ der Quotient $\frac{c_p}{c_v}$ der specifischen Wärmen der betreffenden Substanz

Man könnte daher auch diese Formel zur Ermittelung einer der wenig bekannten Grössen verwenden.

Substituirt man z. B. die Werthe für Wasser von 8° in die Formel, so ist:

$$E = \frac{1}{K} = \frac{103{,}34\ ^{2)}}{0{,}0000494}, \quad \varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}0007, \quad \varrho = 0{,}99977,$$

und man findet:

$$\Omega = \sqrt{\frac{103{,}34 \, . \, 1{,}0007}{0{,}99977 \, . \, 0{,}0000494}} = 1449{,}7 \text{ m.}$$

Colladon und Sturm fanden dagegen bei ihren Beobachtungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im Genfer See bei 8,1° C.:

$$\Omega = 1435 \text{ m.}$$

---

[1]) Auf dieses Resultat kommt auch Grashof, Theoretische Maschinenlehre, Bd. I, §. 22, S. 132. In den Lehrbüchern der Physik wird auf diesen Unterschied zwischen dem gewöhnlichen und dem adiabatischen Elasticitätscoefficienten nicht aufmerksam gemacht.

[2]) kg und dm als Einheiten.

Berücksichtigt man die Unsicherheit der Zahlen, welche der obigen Rechnung zu Grunde liegen, und beachtet, dass das Wasser des Genfer Sees doch auch nicht destillirtes Wasser ist und dass sich obige Werthe auf vollkommen chemisch reines Wasser beziehen, so wird man die Uebereinstimmung dieser Zahlen eine befriedigende nennen können.

Bezeichnet man die mit Hülfe des gewöhnlichen Elasticitätscoefficienten berechnete Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Wellen mit ω und die in der betreffenden Substanz beobachtete Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit Ω, so würde man erhalten:

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\Omega^2}{\omega^2}.$$

Ebenso würde, da (E) der aus Beobachtungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles abgeleitete Elasticitätscoefficient, und E der auf gewöhnliche Weise bestimmte ist, $\varkappa$:

$$\varkappa = \frac{(E)}{E}$$

als Quotient dieser beiden berechnet werden können.

Leider sind diese Formeln zur Zeit noch von untergeordneter praktischer Bedeutung, wenigstens für feste Körper, da sowohl die Bestimmungen des Elasticitätscoefficienten als die Beobachtungen über Fortpflanzungsgeschwindigkeiten sich auf Körper mit vorzugsweise linearer Ausdehnung beziehen, an denen ein einseitiger Zug in der Richtung der Hauptausdehnung wirksam ist. Unsere bisherigen Betrachtungen und Gleichungen beziehen sich jedoch auf den Fall, dass auf den Körper ein allseitig gleichmässiger und normaler Druck wirke, deshalb sind wegen der Quercontractionen und der damit verbundenen Verschiebungen der Molecüle die gewonnenen Resultate nicht auf die Vorgänge an Stäben und Drähten anwendbar. Man könnte zwar zunächst die Annahme für nicht unwahrscheinlich halten, dass der gewöhnliche lineare Elasticitätscoefficient und der adiabatische lineare Elasticitätscoefficient beide zu dem entsprechenden cubischen Elasticitätscoefficienten nahezu in demselben Verhältnisse stehen. Macht man aber diese Voraussetzung, so kann man versuchsweise die Verhältnisse $\frac{c_p}{c_v}$ für die Metalle berechnen, für welche Beobachtungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und über den Elasticitätscoefficienten vorliegen. Führt man jedoch die Rechnung aus, so findet man fast durchgängig erheblich grössere Werthe. Abgesehen davon, dass die als Grundlage der Rechnung dienenden Zahlen ziemlich ungenau sind, wird also die vorige Voraussetzung nicht bestätigt [1]).

[1]) Die ziemlich gute Uebereinstimmung, auf welche J. J. Müller für Silber, Stahl, Gold in seiner Abhandlung: Ueber das Verhältniss der specifischen Wärmen bei constantem Drucke und bei constantem Volumen, Pogg. Ann. Bd. 154, S. 120, aufmerksam macht, kann nur als eine Zufälligkeit angesehen werden.

Aus der letzten der drei Gleichungen 77), 78), 79):

$$\alpha' = (1 - \varkappa) \,.\, (\alpha'),$$

$$e = \left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right) \,.\, (e),$$

$$K = \varkappa \,.\, (K),$$

folgt, wenn man für die Coefficienten ihre Definitionen wieder substituirt, zunächst:

$$-\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = -\varkappa \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{\mathfrak{d} v}{\mathfrak{d} p}$$

oder:

$$-\frac{K}{\varkappa} \cdot \mathfrak{d} p = \frac{1}{v} \cdot \mathfrak{d} v.$$

Nimmt man nun an, dass für sehr kleine Zustandsänderungen, und adiabatische Zustandsänderungen sind bekanntlich selten sehr beträchtlich, K und $\varkappa$ als constant angesehen werden können, so ergiebt sich durch Integration:

$$-\frac{K}{\varkappa} \cdot p = lognat\; v + C.$$

Nennt man nun das Volumen v für $p = 0$ $v_{p=0}$, so ist:

$$0 = lognat\; v_{p=0} + C$$

oder:

$$-\frac{K}{\varkappa} \cdot p = lognat \cdot \frac{v}{v_{p=0}}.$$

$\frac{v}{v_{p=0}}$ wird nun aber eine sehr wenig von 1 verschiedene Grösse sein, kann also gleich $1 - \xi$ gesetzt werden, worin:

$$\xi = \frac{v_{p=0} - v}{v_{p=0}}$$

ist. Demnach ist ξ eine sehr kleine Grösse, so dass man in der Logarithmenreihe:

$$lognat\,(1 - \xi) = -\xi - \frac{1}{2}\xi^2 - \frac{1}{3}\xi^3 - \ldots$$

sich ohne wesentlichen Fehler mit dem ersten Gliede begnügen kann. Dann ist:

$$lognat\,\frac{v}{v_0} = -\frac{v_{p=0} - v}{v_{p=0}}.$$

Setzt man dies aber ein, so erhält man:

$$-\frac{K}{\varkappa} \cdot p \,.\, v_{p=0} = -v_{p=0} + v$$

oder:

$$v = v_{p=0} \cdot \left(1 - \frac{K}{\varkappa} \cdot p\right) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 83)$$

Dies also ist die Gleichung für ein so kleines Stück der adiabatischen Curve, dass man dasselbe noch ohne Fehler als Gerade ansehen kann.

In ganz entsprechender Weise findet man aus den anderen Gleichungen:

$$v = v_{t=0} \cdot \left(1 + \frac{1}{1-\varkappa} \cdot \alpha' \cdot t\right) \quad \ldots \ldots \quad 84)$$

$$p = p_{t=0} \cdot \left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot e \cdot t\right) \quad \ldots \ldots \quad 85)$$

Es sind dies die Gleichungen sehr kleiner Stücken der adiabatischen Curven, wenn man v und t oder p und t als Variabeln wählt.

Die entsprechende Gleichung für die isothermische Zustandsänderung ist:

$$K = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Hieraus folgt unter der Voraussetzung, dass man innerhalb der Integrationsgrenzen K als constant ansehen kann:

$$-K \cdot p = lognat \frac{v}{v_{p=0}}$$

oder:

$$v = v_{p=0} \cdot (1 - K \cdot p).$$

Demnach muss, wenn die adiabatische Curve im Punkte v, p einen Winkel (φ) mit der Volumenaxe einschliesst, die Tangente von (φ) folgenden Werth haben:

$$tan\,(\varphi) = -\frac{1}{v_{p=0}} \cdot \frac{\varkappa}{K} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 86)$$

Der Winkel φ, den die Isotherme im Punkte v, p mit der v-Axe einschliesst, ist bestimmt durch:

$$tan\,\varphi = -\frac{1}{v_{p=0}} \cdot \frac{1}{K} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 87)$$

Hieraus erkennt man sofort, dass diese Winkel (φ) und φ im zweiten Quadranten liegen, wenig grösser als 90^0 sind, dass die adiabatische Curve einen kleineren Winkel mit der Volumenaxe einschliesst und steiler abfällt, als eine durch denselben Punkt gehende Isotherme.

Aus jeder der drei Gleichungen kann man den Werth für $\varkappa$ ableiten; es ergiebt sich der Reihe nach [1]):

---

[1]) Diese Formeln sind in etwas anderer Form von J. J. Müller in seiner Abhandlung: Ueber das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Drucke und bei constantem Volumen, Pogg. Ann. Bd. 154, S. 113 bis 127, gegeben worden.

$$\varkappa = \frac{K \cdot p \cdot v_{p=0}}{v_{p=0} - v} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 88)$$

$$\varkappa = 1 - \frac{\alpha' \cdot v_{t=0} \cdot t}{v - v_{t=0}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 89)$$

$$\varkappa = \frac{1}{1 - \frac{e \cdot t \cdot p_{t=0}}{p - p_{t=0}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 90)$$

Kennt man für einen Körper die zusammengehörigen Aenderungen zweier Variabeln, welche stattfinden, wenn während des Vorganges weder Wärme von dem Körper aufgenommen, noch abgegeben wird, so kann man aus denselben das Verhältniss der specifischen Wärmen entwickeln.

Da übrigens in diesen Formeln immer vorausgesetzt wird, dass man es mit einem allseitig gleichen, normalen Drucke zu thun habe, so sind zunächst nur die Joule'schen Zahlen über die Wärmeentwickelung bei Compression des Wassers für eine Prüfung der Formeln verwendbar.

Es muss alsdann die dritte Formel benutzt werden. t ist in derselben die durch die Drucksteigerung $p - p_0$ hervorgebrachte Temperaturänderung. Setzt man $p_{t=0} = 1$ Atmosphäre $= 1{,}0334$ Kg pro qcm, benutzt man die aus den Grassi'schen Zahlen interpolirten Werthe für die Compressibilität, ferner die Zahlen, welche Joule bei seinen Rechnungen für den Ausdehnungscoefficienten verwendet, und berechnet man e nach Gleichung 55), so ergiebt sich:

Temperatur. °C.	t	$p - p_0$ Kg auf den qcm	α'	K	c_p	$\frac{c_p}{c_v}$ nach Gl. 90)	$\frac{c_p}{c_v}$ nach Gl. 34), S. 487.
1,2	— 0,0083	26,19	— 0,000042	0,0000502	1,0001	1,0003	1,0002
5,0	+ 0,0044	26,19	+ 0,000016	0,0000500	1,0002	1,0001	1,0000
11,7	+ 0,0205	26,19	+ 0,000112	0,0000485	1,0006	1,0019	1,0018
18,4	+ 0,0314	26,19	+ 0,000189	0,0000467	1,0010	1,0053	1,0054
30,0	+ 0,0544	26,19	+ 0,000300	0,0000450	1,0020	1,015	1,015
31,4	+ 0,0394	16,17	+ 0,000303	0,0000449	1,0021	1,017	1,016
40,4	+ 0,0450	16,17	+ 0,000396	0,0000443	1,0031	1,028	1,027

Des Vergleichs wegen sind auch die Zahlen hier beigestellt, welche sich unter Benutzung derselben Werthe für α', K, c_p nach der Gleichung 34) (V, A, 7, Seite 489) ergeben. Die Uebereinstimmung ist eine vortreffliche.

Für Wallrathöl lassen sich ähnliche Rechnungen nicht anstellen, da der Compressionscoefficient dieser Substanz nicht bekannt ist.

An Körpern, welche vorzugsweise nach einer Richtung ausgedehnt sind, hat früher W. Weber[1]) und in neuerer Zeit Edlund[2]) die Erwärmungen durch plötzliche Ausdehnungen untersucht. Leider können von Edlund's Angaben die Drucke nicht benutzt werden, da er die Dicken seiner Drähte nicht angegeben hat, man muss daher die zusammengehörigen Volumen- und Temperaturänderungen der Rechnung zu Grunde legen und muss Formel 89) verwenden. Dieselben Werthe hat früher auch schon Edlund zu einer Berechnung des Verhältnisses $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ benutzt und ist dabei von der Annahme ausgegangen, dass man die specifischen Wärmen so zu berechnen hätte, als wenn man es mit cubischen Ausdehnungen durch allseitigen Zug zu thun hätte. Seine Werthe stimmen mit den theoretisch geforderten so gut überein, dass man darin eine Bestätigung seiner Annahme erkennen kann.

Macht man daher dieselbe Annahme und setzt den cubischen Ausdehnungscoefficienten gleich dem dreifachen linearen[3]), die Volumenänderung gleich einem Drittel der Volumenänderung, welche durch einseitigen Zug hervorgebracht wird, so erhält man nachstehende Werthe, die mit den von Edlund berechneten zusammengestellt sind:

Für 16° C.	Silber.	Kupfer.	Messing.
$\varkappa$ nach Formel 89) . . .	1,0210	1,0167	1,0157
$\varkappa$ nach Edlund	1,0203	1,0167	1,0171

Auch hier stimmen die Werthe vollkommen genügend mit einander überein.

12. Wärmeerscheinungen, welche bei elastischen Dehnungen der Körper stattfinden.

Eine nähere Betrachtung verdienen die Wärmeerscheinungen, welche die Längenänderungen durch einen in bestimmter Richtung ausgeübten Zug begleiten. Die Spannung eines Stabes oder einer Saite kann man sehr plötzlich ändern, und die hierdurch hervorgerufene Temperatur-

1) W. Weber, Pogg. Ann. Bd. 20, S. 177.
2) Edlund, Pogg. Ann. Bd. 126, S. 539 bis 572.
3) Für die Ausdehnungscoefficienten sind bei beiden Berechnungen die von Lavoisier und Laplace bestimmten Werthe eingesetzt. Ueber die Berechnung der unteren Werthe von $\varkappa$ sehe man das 14. Capitel.

änderung leicht beobachten. Die Grösse dieser Temperaturänderung lässt sich mit geringen Abänderungen nach der Formel (S. 481, Gl. 31) berechnen, welche zuerst von W. Thomson [1]) aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitet worden ist. Uebrigens hatte vorher schon Clapeyron [2]) eine theoretische Schätzung der bei einer cubischen Compression des Eisens entwickelten Wärme gegeben. Man kann auch auf folgende Weise zu derselben Thomson'schen Formel gelangen.

Wir betrachten einen festen geraden Cylinder von unbestimmtem Querschnitte, auf dessen Mantelfläche ein constanter Druck oder gar kein Druck wirkt, an dessen Basis dagegen ein longitudinaler Zug oder Druck gleich P angreift. Es möge t die Temperatur und x die Länge der Gewichtseinheit bezeichnen. Man kann alsdann den Zustand des Körpers als durch die drei Grössen x, P, t definirt ansehen und kann ihn in jedem Augenblicke durch einen Punkt darstellen, welcher als Abscisse die Länge x der Gewichtseinheit und als Ordinate die Spannung P hat, welche den Zug hervorbringt. Alsdann ist die Fläche derjenigen Curve, welche die Zustandsänderung des Körpers ausdrückt, unmittelbar gleich der Arbeit der äusseren Kräfte, wenn man den auf die Mantelfläche des Cylinders wirkenden Druck gleich Null setzt, oder wenn man die geringe Arbeit eines solchen seitlichen Druckes vernachlässigt.

Alsdann kann man genau dieselben Betrachtungen wie vorher an genau denselben Kreisprocessen anstellen, da die betreffenden Sätze der Elasticität genau ebenso lauten, wie die, welche in den vorigen Capiteln angewendet worden sind. Man hat nur nöthig p durch P und v durch x zu ersetzen. An Stelle der vier Coefficienten c_p, c_v, h und l treten alsdann vier neue c_p', c_v', h' und l', welche so beschaffen sind, dass:

$$c_p' \cdot dt + h' \cdot dP$$

die Wärmemenge bezeichnet, welche durch einen unendlich kleinen Zug und eine gleichzeitige Temperaturänderung entwickelt wird, und dass:

$$c_v' \cdot dt + l' \cdot dx$$

die Wärmemenge ist, welche durch eine gleichzeitige Temperatur- und Längenänderung erzeugt wird.

Alsdann gelangt man für die Temperaturerhöhung, welche ein Zug π hervorbringt, zu der nämlichen Formel, welche wir vorher im §. 5, S. 481 gefunden haben, nämlich:

$$\theta = \frac{T \cdot \delta'}{J \cdot c_p' \cdot \varrho_0'} \cdot \pi \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 91)$$

worin δ' den linearen Ausdehnungscoefficienten des gespannten Körpers, ϱ_0' das Gewicht der Längeneinheit bei 0^0 bedeutet. c_p' ist ein Coefficient,

---

1) W. Thomson, Transactions of the Roy. Soc. of Edinburgh, Bd. XX, S. 283, und Proceedings of the Roy. Soc. of London, Bd. VIII, S. 566.

2) Clapeyron, Mémoires scientifiques de l'Académie, Bd. III, S. 373.

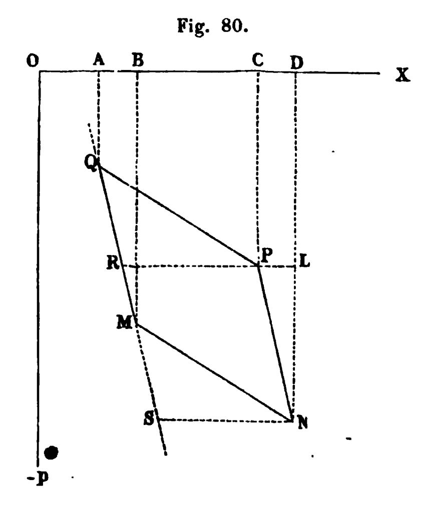
welcher wenig von der specifischen Wärme bei constantem Drucke verschieden ist.

Man könnte sogar den Coefficienten c_v' bestimmen, welcher der specifischen Wärme bei constantem Volumen entspricht, da man für viele Körper die einem gegebenen Zuge entsprechende Längenänderung kennt. Da uns jedoch bis jetzt die Coefficienten c_p' nicht bekannt sind, so wollen wir die Formel noch auf etwas andere Weise ableiten.

Wir betrachten zu dem Zwecke einen unendlich kleinen Kreisprocess, der durch folgende vier Operationen gebildet wird (man sehe Fig. 80):

1) Zuerst möge der Zustand des Körpers durch den Punkt N dargestellt sein, in welchem die Länge x der Gewichtseinheit gleich OD und die Grösse des ausgeübten Zuges gleich DN ist. Die Temperatur in diesem Punkte möge t betragen. Hierauf vermindert man den Zug etwas und lässt den Körper in einer Umhüllung sich etwas zusammenziehen, welche für Wärme undurchdringlich ist. Der den Zustand darstellende Punkt bewegt sich alsdann längs eines unendlich kleinen Bogens einer adiabatischen Curve NP; die Temperatur, welche vorher t war, geht in $t + dt$ über.

Fig. 80.



2) Man fährt fort, den Zug abnehmen zu lassen, gleichzeitig erhält man den Körper auf der Temperatur $t + dt$ constant, indem man ihm eine genügende Wärmemenge entzieht. PQ sei das entsprechende unendlich kleine Bogenstück einer Isotherme, welche dieser Zustandsänderung entspricht.

3) Hierauf vermehrt man den Zug wieder, nachdem man wie in 1) den Wärmeaustausch mit äusseren Körpern auf geeignete Weise verhindert hat, und setzt dies fort, bis der Körper seine ursprüngliche Temperatur t wieder angenommen hat. Wenn die jetzige Zunahme des Zuges bei constanter Temperatur stattgefunden hätte, so würde der Punkt längs der Curve QP zurückgegangen sein; es findet aber gleichzeitig eine Temperaturerniedrigung statt, daher ist, um dieselbe Längenänderung zu erhalten, ein grösserer Zug nöthig, als in der vorherigen Zustandsänderung, und die neue darstellende Curve M muss sich demnach unterhalb P befinden. Bezeichnet man mit δP die Zunahme des Zuges längs

QM und bezeichnet man mit $h' \,.\, \delta P$ die Wärmemenge, welche bei einer Zunahme des Zuges um δP absorbirt wird, so wird man haben:

$$c_p' \,.\, dt = h' \,.\, dP.$$

4) Hierauf fährt man fort, während man die Temperatur t unverändert erhält, den Zug wachsen zu lassen, bis der Körper seinen Anfangszustand wieder angenommen hat. Bezeichnet man die Zunahme des Zuges diesmal mit dP, so ist die Wärmemenge, welche man dem Körper in dieser letzten Operation zuführen muss, bis auf eine Grösse von der zweiten Ordnung genau gleich $h' \,.\, dP$.

Es ist ersichtlich, dass wenn der gesammte Kreisprocess durchlaufen ist, eine gewisse Menge Arbeit in Wärme verwandelt worden ist; gleichzeitig ist eine gewisse Wärmemenge von einem Körper, dessen Temperatur t betrug, auf einen anderen Körper übertragen worden, dessen Temperatur $t + dt$ Grade ist. Während der beiden letzten Operationen nimmt die Länge des Körpers zu, und die Kraft, welche dem Zuge entspricht, leistet eine positive Arbeit gleich der Fläche $AQMND$; in den beiden ersten Perioden leistet sie dagegen eine negative Arbeit, welche gleich der Fläche $DNPQA$ ist. Subtrahirt man nun diese beiden Flächen, so bleibt schliesslich das Flächenstück $MNPQ$ übrig, welches eine unendlich kleine Grösse zweiter Ordnung ist. Gleichzeitig wurde eine gewisse Wärmemenge erzeugt, welche genau gleich dem Ueberschusse der auf MN absorbirten Wärme über die längs PQ entwickelte Wärme ist. Die Wärmemenge, welche man ansehen kann, als sei dieselbé von der längs der Curve MN herrschenden Temperatur t auf die längs PQ stattfindende Temperatur $t + dt$ gebracht worden, ist bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung genau gleich: $h' \,.\, dP$. Man kann also nach dem zweiten Hauptsatze folgende Proportion aufstellen:

$$\frac{\text{Fläche } (MNPQ)}{J} : h' \,.\, dP = dT : T.$$

Es bleibt nun noch übrig, die Fläche $MNPQ$ zu ermitteln. Zu diesem Zwecke ziehen wir Parallelen zur Abscissenaxe durch die Punkte N und P. Dann ist die

$$\text{Fläche } (MNPQ) = NSRP = \overline{NS} \times \overline{NL}.$$

Nun ist aber $\overline{NL} = \delta' P$, und δP ist bestimmt durch die Gleichung, welche vorhin aufgestellt wurde:

$$h' \,.\, \delta P = c_p' \,.\, dt$$

oder:

$$\delta P = \frac{c_p'}{h'} \cdot dt.$$

$\overline{NS}$ ist der Zuwachs, den die Länge des Cylinders erleidet, wenn bei constantem Zuge die Temperatur sich um δt ändert, wenn man mit δt den Temperaturunterschied in N und in S, oder, was dasselbe ist, in S und in M versteht; d. h. es ist:

$$NS = \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \delta t.$$

Den Werth δt erhält man, wenn man die Zustandsänderung längs des Stückes RQ der adiabatischen Curve MQ betrachtet. Vom Punkte R bis zum Punkte Q ändert sich der Zug um dP, denn dies war ja die Zugänderung in dem vierten Abschnitte der Zustandsänderung; da aber RQ ein Stück einer adiabatischen Curve ist, so gilt demnach:

$$c'_p \,.\, \delta t = h' \,.\, dP.$$

Hieraus folgt:

$$\delta t = \frac{h'}{c'_p} \cdot dP,$$

und wenn man dies in:

$$NS = \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \delta t,$$

einsetzt, so entsteht:

$$NS = \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \frac{h'}{c'_p} \cdot dP,$$

und demnach:

$$\text{Fläche } MNPQ = \frac{\partial x}{\partial t} \cdot dP \,.\, dt.$$

Beachtet man ferner, dass $dt = dT$ ist, und somit auf beiden Seiten weggelassen werden kann, so erhält man die gesuchte Differentialgleichung:

$$\frac{1}{J \,.\, h'} \cdot \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{T}.$$

Diese Formel kann nun ohne Schwierigkeit in eine Gleichung verwandelt werden, welche direct mit der Erfahrung vergleichbar ist. Sei θ die Temperaturerniedrigung, welche einem Zuwachse π des gesammten an der Basis hängenden Gewichtes entspricht, so hat man sehr angenähert:

$$c'_p \,.\, \theta = h' \,.\, \pi.$$

Nimmt man ferner an, dass c'_p nur unwesentlich von dem Werthe c_p der specifischen Wärme bei constantem Drucke abweiche, welcher giltig ist, wenn der Körper einem allseitig gleichförmigen Drucke unterworfen ist, so kann man schreiben:

$$h' = \frac{\theta}{\pi} \cdot c_p.$$

Der Factor $\frac{\partial x}{\partial t}$ wird leicht erhalten, wenn durch eine vorhergehende Versuchsreihe die Beziehung ermittelt ist, welche zwischen der Länge des Cylinders und der Temperatur besteht, wenn der Cylinder durch ein

Gewicht gespannt ist, welches dem gleich ist, um das es sich bei den wirklichen Versuchen handelt.

Es möge δ der lineare Ausdehnungscoefficient bei t Grad einer durch ein Gewicht P gespannten Stange sein; alsdann ist:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \delta \,.\, x_0,$$

wenn x_0 die Länge der Gewichtseinheit des gespannten Stabes bei 0° ist.

Führt man dies und den oben entwickelten Werth von h' ein, so erhält man:

$$\frac{\pi \,.\, \delta \,.\, x_0}{J \,.\, \Theta \,.\, c_p} = \frac{1}{T}.$$

Ersetzt man ausserdem noch x_0 durch das Gewicht der Längeneinheit γ_0 bei Null Grad, d. h.:

$$x_0 = \frac{1}{\gamma_0},$$

und reducirt die Gleichung auf Θ, so erhält man die Thomson'sche Formel:

$$\theta = \frac{T \,.\, \delta}{J \,.\, c_p \,.\, \gamma_0} \cdot \pi \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 91)$$

13. Joule's Versuche über die Wärmeerscheinungen bei einseitigen Dehnungen und Pressungen fester Körper.

Joule[1]) hat eine grössere Versuchsreihe unternommen, welche den Zweck hat, die vorstehende Thomson'sche Formel experimentell zu bestätigen. Die untersuchten Stäbe hatten fast alle, mit Ausnahme des Bleies, eine Länge von 0,30 m und einen kreisrunden Querschnitt von 0,006 m Durchmesser. Das obere Ende der zu untersuchenden Stäbe war in ein Metallstück eingelassen, welches durch einen hölzernen Schraubstock getragen wurde. An dem unteren Ende war ein Hebel befestigt, an dessen einem Arme Gewichte angebracht werden konnten, ohne dass man nöthig hatte, sich dem Apparate dabei zu nähern. Die Temperaturänderungen der Stäbe wurden durch kleine Kupfer-Eisenthermoelemente bestimmt, welche durch ein feines Loch von 0,0006 m Durchmesser in die Mitte des Stabes eingeführt wurden. Die Grösse der Temperaturänderung wurde durch den Ausschlag des sehr empfindlichen Galvano-

---

[1]) Joule (1857). On the thermo-electricity of ferruginous metals and on the thermal effects of streching solid bodies, Philos. Mag. Bd. 8, S. 355, ferner: On the thermal effects of longitudinal compression of solids. Philos. Mag. Bd. 8, S. 564 und: On some thermodynamic properties of solids. Philos. Transactions, Bd. 149, S. 91 bis S. 131.

meters gemessen, dessen Nadel sich in einem Vacuum bewegt. Wir haben dieses Galvanometer schon bei den Joule'schen Versuchen über die Erwärmung durch Compression von Flüssigkeiten besprochen. Der Werth eines bestimmten Ausschlages des Galvanometers in Graden der hunderttheiligen Scala wurde nach jedem einzelnen Versuche und zwar dadurch ermittelt, dass man den Stab bis auf einen Abstand von höchstens 6 mm von der Oeffnung, welche das Thermoelement enthielt, in Wasser von einer geeigneten Temperatur eintauchte. Diese überaus unvollkommene Methode musste gewählt werden, damit das Thermoelement nicht von Wasser bedeckt wurde, sondern sich unter Verhältnissen befand, welche mit denen möglichst übereinstimmten, welche bei den wirklichen Versuchen statthatten. Die Ablenkung war ungefähr zwei Drittheile von derjenigen, welche stattfand, wenn die Löthstelle des Thermoelementes mit eingeführt wurde. Den geringeren Effect im ersten Falle schreibt Joule der Fortführung eines Theiles der Wärme durch die Luft zu.

Die Versuche haben im Allgemeinen nur eine angenäherte Uebereinstimmung mit den Resultaten der theoretischen Formeln ergeben. Leider hat Joule unterlassen, die linearen Ausdehnungscoefficienten und specifischen Wärmen der von ihm untersuchten Stäbe direct selbst zu bestimmen. Zumal aus dem ersten Umstande erwachsen erhebliche Uebelstände; einmal nämlich sind bekanntlich die Ausdehnungscoefficienten verschieden behandelter Stücke desselben Metalls ungemein verschieden; ausserdem ist der Ausdehnungscoefficient δ, den wir oben in unserer Formel eingeführt haben, nicht ohne Weiteres gleich dem linearen Ausdehnungscoefficienten einer Substanz in der Richtung, in welcher dieselbe durch ein bestimmtes Gewicht gespannt wird [1]). Ebenso ist es nicht sicher, ob man c_p' ohne Weiteres mit c_p vertauschen darf.

Aus diesen Umständen ist wahrscheinlich auch ein nicht geringer Theil der nicht unbeträchtlichen Differenzen zwischen Theorie und Versuch zu erklären. Jedenfalls ist aber auch die Willkürlichkeit in der Joule'schen Bestimmung des thermometrischen Werthes eines Galvanometerausschlages nicht unberücksichtigt zu lassen.

Wir wollen einige Versuche hier mittheilen:

---

[1]) Man sehe die Versuche Dahlander's im 15. Capitel S. 524.

Joule's Versuche über die Wärmeabsorption bei Dehnungen.

	Temperatur t.	Spannung π engl. Pfd.	Ausdehnungscoeff. δ.	Specifische Wärme c_p.	Gewicht von 1 Fuss engl. des Stabes in Pfd. engl.	Beobachtete Temperaturerhöhung θ.	Berechnete Temperaturerhöhung θ nach 91).	Diff. Δ.
	° C.					° C.		
Eisen	3,7	775	0,00124	0,110	0,1568	— 0,115	— 0,110	— 0,015
Eisen	3,0	775	0,00124	0,110	0,1568	— 0,124	— 0,110	— 0,014
Eisen	13,0	775	0,00124	0,110	0,1568	— 0,101	— 0,107	+ 0,006
Stahl	2,4	775	0,00123	0,102	0,1499	— 0,162	— 0,125	— 0,027
Gusseisen	4,4	775	0,001110	0,120	0,1281	— 0,161	— 0,112	— 0,049
Gusseisen	10,0	784	0,001110	0,120	0,1281	— 0,148	— 0,115	— 0,033
Kupfer	1,9	766,6	0,00172	0,095	0,1781	— 0,174	— 0,154	— 0,020
Blei	5,5	193	0,00286	0,030	0,9010	— 0,053	— 0,040	— 0,013
Blei	5,5	263	0,00286	0,030	0,9010	— 0,076	— 0,055	— 0,021

Auf die Ursache, infolge deren wahrscheinlich die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Resultaten fast immer in gleichem Sinne ausfallen und zum Theil nicht unbeträchtlich sind, kommen wir im übernächsten Capitel zurück. Ausserdem hat Joule auch die Erwärmung durch Compression bestimmt. Platten von ungefähr 2 Zoll Dicke und ungefähr $^1/_4$ bis 1 Zoll Durchmesser wurden unter den Hebel gebracht, welcher bei den Dehnungsversuchen zur Spannung der Stäbe verwendet wurde. Durch verschiedene Belastungen konnten erhebliche Pressungen ausgeübt werden. Um jedoch noch stärkere Drucke, über 2000 Pfunde, einwirken zu lassen, wurde eine sehr vollkommene hydraulische Presse verwendet. Der Verlust an Druck, welcher hierbei durch Reibung entstand, war selbstverständlich sorgfältig ermittelt und in Abrechnung gebracht worden.

(S. Tabelle a. f. S.)

Auch die Compressionsversuche bestätigen in der Hauptsache die Thomson'sche Formel, aber auch aus ihnen ist es nicht möglich, ebenso wenig wie aus den Dehnungsversuchen, die Ursachen der nicht unbeträchtlichen Differenzen zwischen den Ergebnissen der Formel und den Resultaten der Beobachtungen ohne Weiteres anzugeben.

14. Die Versuche von Edlund[1]).

Wir haben der hier in Frage kommenden Untersuchungen des trefflichen schwedischen Forschers schon früher (II, C, 28 und 29, S. 222 bis 232) ausführlich gedacht. Wir haben jetzt dieselbe noch von einem anderen Gesichtspunkte aus zu betrachten.

Edlund fand nach der früher angegebenen, nicht ganz directen Methode, für folgende Drähte die nachstehenden Resultate:

(S. Tabelle a. S. 522.)

---

[1]) Edlund, Quantitative Bestimmung der bei Volumenänderung der Metalle entstehenden Wärmephänomene und des mechanischen Wärmeäquivalentes unabhängig von der inneren Arbeit des Metalles. Pogg. Ann. Bd. 126, S. 539 bis 572.

Joule's Versuche über die Wärmeentwickelung bei Pressungen.

	Dicke der Stücken in engl. Zollen.	Durchmesser der Stücken in engl. Zollen.	Temperatur.	Druck in engl. Pfd.	Ausdehnungscoefficient.	Specif. Wärme.	Gewicht von 1 Fuss engl. des Stabes in Pfd. engl.	Beobachtete Temperaturerhöhung θ.	Berechnete Temperaturerhöhung θ.	Diff. Δ.
			° C.					° C.	° C.	° C.
Schmiedeeisen .	2	1/4	14,8	1060	0,00124	0,110	0,1491	0,152	0,164	− 0,012
" .	2	1/2	16,0	1060	0,00124	0,110	0,6320	0,032	0,039	− 0,007
" .	2	1/2	12,5	6458	0,00124	0,110	0,6320	0,234	0,235	− 0,001
" .	2	1	17,6	1780	0,00124	0,110	2,5330	0,018	0,016	+ 0,002
" .	2	1	16,8	4154	0,00124	0,110	2,5330	0,032	0,038	− 0,006
" .	2	1	16,8	8762	0,00124	0,110	2,5330	0,076	0,081	− 0,005
" .	2	2	16,8	20282	0,00124	0,110	2,5330	0,264	0,187	+ 0,077
Gusseisen . . .	2	1/4	14,6	730	0,00111	0,120	0,1281	0,112	0,109	+ 0,003
" . . .	2	1/4	15,6	1010	0,00111	0,120	0,1346	0,167	0,144	+ 0,023
" . . .	2	1/2	12,3	1060	0,00111	0,120	0,5700	0,045	0,035	+ 0,010
" . . .	2	1/2	12,3	1850	0,00111	0,120	0,5700	0,082	0,062	+ 0,020
" . . .	2	1/2	12,3	4154	0,00111	0,120	0,5700	0,188	0,138	+ 0,050
" . . .	2	1/2	12,3	8762	0,00111	0,120	0,5700	0,342	0,292	+ 0,050
" . . .	2	1	17,8	1781	0,00111	0,120	2,5353	0,014	0,015	− 0,001
" . . .	2	1	17,0	4154	0,00111	0,120	2,5352	0,036	0,034	+ 0,002
" . . .	2	1	17,0	8762	0,00111	0,120	2,5352	0,051	0,072	− 0,021
" . . .	2	1	17,0	20282	0,00111	0,120	2,5352	0,146	0,167	− 0,021
Kupfer	2	1/4	19,0	717	0,00172	0,095	0,1744	0,134	0,156	− 0,022
"	2	1/2	18,7	1325	0,00172	0,095	0,7207	0,083	0,070	+ 0,013
"	2	1	19,0	1850	0,00172	0,095	0,7207	0,118	0,097	+ 0,021
"	2	1/2	19,0	4154	0,00172	0,095	0,7207	0,275	0,219	+ 0,056
"	2	1	18,3	1792	0,00172	0,095	0,7207	0,028	0,023	+ 0,005
"	2	1	18,0	4154	0,00172	0,095	0,7207	0,049	0,053	− 0,004
"	2	1	18,0	8762	0,00172	0,095	0,7207	0,154	0,112	+ 0,042
"	2	1	18,0	20282	0,00172	0,095	0,7207	0,326	0,260	+ 0,066
Blei	2	1/2	19,0	350	0,00285	0,030	0,8796	0,080	0,079	+ 0,001
"	2	1	17,0	1500	0,00285	0,030	3,717	0,094	0,079	+ 0,015

	Temperatur.	Gewicht der Längeneinheit in Kg.	Spannung π in Kg.	Ausdehnungscoeffic. δ.	Specif. Wärme c_p	Temperaturerniedrigung θ	
						beobachtet.	berechnet.
	° C.					° C.	° C.
Silber . . .	16	0,00985	22,57	0,00001909	0,05701	— 0,325	— 0,524
Kupfer . . .	16	0,00777	22,72	0,00001717	0,09515	— 0,239	— 0,360
Messing . .	16	0,01064	29,62	0,00001878	0,09535	— 0,237	— 0,374
Stahldraht .	20	0,00719	57,79	0,00001079	0,1138	— 0,328	— 0,629

Die Berechnung nach der Thomson'schen Gleichung 91) ist ohne Schwierigkeit möglich. Der Vergleich der berechneten Zahlen mit den aus Edlund's Beobachtungen abgeleiteten zeigt, dass die berechneten Werthe ungefähr 1,6mal so gross sind, als die beobachteten.

Edlund zeigt, dass diese berechneten Zahlen vollkommen innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler mit den beobachteten übereingestimmt haben würden, wenn man in der Formel $J = 683$ Kilogrammmeter gesetzt hätte.

Mit Hülfe dieser Zahlen kann man ebenfalls den Quotienten der specifischen Wärme berechnen. Zu diesem Zwecke sind die Elasticitätscoefficienten der benutzten Drähte besonders untersucht worden.

Es ergaben sich für dieselben die etwas auffällig hohen Werthe [1]):

Stahl . . .	18 643	$\frac{\text{Kg}}{\text{qm}}$
Silber . .	8 481	
Kupfer . .	12 424	
Messing . .	10 012	
Platin . .	16 275	
Gold . . .	8 090	

Zunächst nun bestimmte Edlund die Temperaturabnahme θ', welche stattfinden würde, wenn man die Volumeneinheit des Drahtes um die Grösse α dehnt [2]). Hierbei folgte er der Wertheim'schen Annahme, dass die Volumenzunahme eines Drahtes nur $1/3$ sein würde, wenn bei der Dehnung des Drahtes der Zug ein allseitig gleicher gewesen wäre. Er bediente sich hierzu der Thomson'schen Formel lediglich (wie schon früher, man sehe Seite 230) als Interpolationsformel, indem er nämlich, um vollkommene Uebereinstimmung mit seinen beobachteten Zahlen herzustellen, in derselben $J = 683$ setzte.

[1]) Man sehe Pogg. Ann. Bd. 126, Anmerkung zu Seite 365.
[2]) α ist der cubische Ausdehnungscoefficient.

Er fand auf diese Weise:

	θ'
für Stahl . . .	0,00941
Silber . . .	0,01991
Kupfer . .	0,01643
Messing . .	0,01680
Platin . . .	0,00663
Gold . . .	0,00978

Nun ist sichtlich c_v gleich der specifischen Wärme bei constantem Drucke minus derjenigen Wärme, welche der Arbeit äquivalent ist, welche bei der Vermehrung des Volumens von 1 auf $1 + \alpha$ geleistet wird. Diese Wärme ist aber $c_p \, . \, \theta'$.

Man hat demnach:

$$c_v = c_p - c_p \, . \, \theta' \quad \ldots \ldots \ldots \quad 92)$$

oder

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{1}{1 - \theta'}.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v},$$

	nach Edlund für 16° (Gl. 92)	nach Formel 38) für 0°
Stahl	$\varkappa = 1{,}010$	$\varkappa = 1{,}012$
Silber	1,020	1,023
Kupfer	1,017	1,018
Messing	1,017	— —
Platin	1,007	1,009
Gold	1,016	— —

Wie man erkennt, stimmen die früher von uns nach Formel 38) unter Zugrundelegung der Wertheim'schen Annahme, mit Benutzung wesentlich verschiedener Elasticitätscoefficienten bestimmten Werthe von $\varkappa$ für 0° leidlich mit den Edlund'schen überein, welche letzteren für 16° gelten.

Obgleich es also nicht möglich ist, die Werthe der beobachteten Temperaturerniedrigungen mit genügender Annäherung mit Hülfe der Thomson'schen Formel abzuleiten, so führen doch die aus den beobachteten Werthen abgeleiteten Temperaturerniedrigungen auf Grössen von $\varkappa$, welche mit den auf ganz andere Weise erhaltenen befriedigend übereinstimmen (man sehe auch Seite 512).

Es scheint somit, wenn man die Joule'schen und Edlund'schen Versuche betrachtet, dass die Thomson'sche Formel zwar geeignet ist qualitativ die Temperaturänderungen bei Dehnungen der Metalle darzustellen, dass dieselbe für quantitative Bestimmungen aber nicht verwendbar ist.

15. Ueber die unvollkommenen Bestätigungen der Thomson'schen Formel. Dahlander's Versuche.

Die nicht unbeträchtlichen Abweichungen, welche sich zwischen den Versuchen von Joule und Edlund und den mit Hülfe der Thomson'schen Formel berechneten Zahlen herausgestellt haben, sind mehrfach Gegenstand der Betrachtung gewesen. Wenn bei Joule die Abweichungen nicht so auffällig sind, so liegt dies zum Theil wohl daran, dass bei ihm die Temperaturänderungen geringer sind, hauptsächlich ist aber wohl die Ursache in der Willkürlichkeit seiner Ermittelung des Temperaturwerthes des Galvanometerausschlages zu suchen.

Verdet und nach diesem St. Robert[1]) glaubten die Ursache der Differenzen darin suchen zu sollen, dass die Ausdehnungscoefficienten gespannter Drähte nicht mit den Grössen δ bei ungespannten Metallstücken übereinstimmen könnten. Der Letztere zeigte, dass man eigentlich an Stelle von 91) eine Formel von der Gestalt:

$$\theta = \frac{T}{J \cdot \varrho_0} \int_0^{\pi} \frac{\alpha'}{c_p} \cdot dp \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 93)$$

zur Berechnung anwenden müsste.

Die Vermuthung, dass der Ausdehnungscoefficient eine Function der Spannung sei, hat sich allerdings vollkommen bestätigt. Jedoch kann in diesem Umstande die Ursache der Differenzen nicht gesucht werden, weil die Abweichungen nur noch grösser ausfallen, wenn man die Ausdehnungscoefficienten der gespannten Drähte einführt.

Dies ist unzweifelhaft von Dahlander[2]) nachgewiesen worden. Er benutzte den früher (II, C, 28, S. 222) von uns beschriebenen Edlund'schen Apparat und umgab die zu erwärmenden Drähte mit Wasser.

---

[1]) St. Robert, Des changements de température produits dans les corps solides de forme prismatique par une traction longitudinale. Ann. de chim. et de phys. 4. Serie, Bd. 14, S. 229 bis 256 und Principes de Thermodynamique, 2. Aufl. S. 227.

[2]) G. R. Dahlander, Versuch den Ausdehnungscoefficienten von Metalldrähten bei ungleichen Spannungsgraden zu bestimmen. Pogg. Ann. Bd. 145, S. 147 bis 153 und Oefersigt of Konigl. Vetenscaps-Akademiens, Förhandlingar 1871, Nr. 6, S. 703 bis 713.

Er fand bei einem:

Messingdraht, ausgeglüht.
0,705 mm Durchmesser.

Spannung.	Mittlerer Ausdehnungscoefficient zwischen 15° und 100°.
Kg	
0,732	0,000018579
1,420	0,000018646
1,917	0,000018836
2,396	0,000018889
2,875	0,000018986
3,833	0,000019107
4,732	0,000019144
6,250	0,000019255

Neusilberdraht, hartgezogen.
0,614 mm Durchmesser.

Spannung.	Mittlerer Ausdehnungscoefficient zwischen 15° und 100°.
Kg	
1,250	0,000017011
3,750	0,000017311
5,000	0,000017395
6,250	0,000017452
6,250	0,000017451
7,500	0,000017874
7,500	0,000017953

Kupferdraht, ausgeglüht.
0,706 mm Durchmesser.

Spannung.	Mittlerer Ausdehnungscoefficient zwischen 15° und 100°.
Kg	
0,733	0,000016972
1,250	0,000017074
2,500	0,000017271

Stahldraht.
1,249 mm Durchmesser.

Spannung.	Mittlerer Ausdehnungscoefficient zwischen 15° und 100°.
Kg	
3,750	0,000011296
3,750	0,000011374
6,250	0,000011427
6,250	0,000011409
10,000	0,000011484
10,000	0,000011532

Eisendraht, ausgeglüht.
0,878 mm Durchmesser.

Spannung.	Mittlerer Ausdehnungscoefficient zwischen 15° und 100°.
Kg	
1,250	0,000011902
2,500	0,000011956
3,750	0,000012074
5,000	0,000012253

Man sieht, dass die Ausdehnungscoefficienten mit wachsenden Spannungen zunehmen, jedoch wird bei höheren Spannungen die Zunahme immer geringer.

Dahlander macht übrigens mit Recht darauf aufmerksam, dass man diese Zunahme des Ausdehnungscoefficienten mit der Temperatur hätte im Voraus erwarten können, da durch die Versuche von Wertheim und Kohlrausch und Loomis schon vorher bekannt war, dass die Elasticitätscoefficienten mit wachsender Temperatur abnehmen.

Es besteht nämlich zwischen diesen beiden Grössen ein einfacher Zusammenhang, auf den wir im Folgenden aufmerksam machen wollen.

Bezeichnet man die Länge eines Drahtes ohne Belastung bei der Temperatur t^0 mit l, und nehmen wir an, dass durch die Belastung P eine Verlängerung Δl entsteht, so haben wir, wenn E_t den Elasticitätscoefficienten bei t Grad, und a den Querschnitt des Drahtes bedeutet, bekanntlich:

$$\Delta l = \frac{l \,.\, P}{E_t \,.\, a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 94)$$

Diese Gleichung gilt bekanntlich so lange, als mit der Dehnung die Elasticitätsgrenze nicht überschritten ist und eine Temperaturänderung nicht stattfindet.

Erwärmt man nun den Draht von t auf t' Grade, so geht die vorige Länge $l + \Delta l$ in eine neue L über und es ist:

$$L = (l + \Delta l) \,.\, (1 + \alpha_P' \,.\, [t' - t]),$$

wenn α_P' den mittleren Ausdehnungscoefficienten zwischen t^0 und t' Grad bei einer Spannung des Drahtes durch P Kilogramme bedeutet. Der Draht kann aber auch auf eine andere Weise auf die Länge L gebracht werden. Man kann zuerst den ungespannten Draht, dessen Länge l ist, von t bis t' erwärmen. Dann nimmt er eine Länge l' an, welche gleich:

$$l' = l \,.\, (1 + \alpha' \,.\, [t' - t])$$

ist, wenn α' den mittleren Ausdehnungscoefficienten des ungespannten Drahtes zwischen t' und t bedeutet. Hierauf kann man, ohne die Temperatur des Drahtes zu ändern, denselben mit dem Gewichte P spannen und dadurch wieder die Länge L herstellen [1]), dann ist:

$$L = l \,.\, (1 + \alpha' \,.\, [t' - t]) \,.\, \left(1 + \frac{P}{E_{t'} \,.\, a_1}\right),$$

wenn $E_{t'}$ den Elasticitätscoefficienten bei der Temperatur t', und a_1 den Querschnitt des Drahtes bei der Temperatur t' bezeichnet.

Da man nun jedenfalls ohne wesentlichen Fehler von der geringen Querschnittsänderung durch die Temperatur absehen, also:

$$a_1 = a$$

setzen kann, so ergiebt sich sofort:

$$l \,.\, \left(1 + \frac{P}{a \,.\, E_t}\right) \,.\, (1 + \alpha'_P \,.\, [t' - t])$$
$$= l \,.\, (1 + \alpha' \,.\, [t' - t]) \,.\, \left(1 + \frac{P}{a \,.\, E_{t'}}\right).$$

Hieraus folgt sofort:

$$\frac{1 + \alpha'_P \,.\, [t' - t]}{1 + \alpha' \,.\, [t' - t]} = \frac{1 + \dfrac{P}{a \,.\, E_{t'}}}{1 + \dfrac{P}{a \,.\, E_t}}.$$

Dividirt man beiderseitig aus und berücksichtigt, dass die mit den Quadraten der Ausdehnungscoefficienten multiplicirten und die mit den Quadraten der Elasticitätscoefficienten dividirten Glieder gegen die anderen vernächlässigt werden können, so ergiebt sich:

$$(\alpha'_P - \alpha') \,.\, [t' - t] = \frac{P}{a} \cdot \left[\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right]$$

oder:

$$\alpha'_P - \alpha' = \frac{P}{a \,.\, [t' - t]} \cdot \left[\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right].$$

Diese Formel zeigt deutlich die vorhin erwähnte Abhängigkeit der Ausdehnungscoefficienten bei verschiedenen Spannungen von den Elasticitätscoefficienten bei verschiedenen Temperaturen.

Für zwei verschiedene Spannungen P und p erhält man auf dieselbe Weise:

$$\alpha'_P - \alpha'_p = \frac{P - p}{a \,.\, [t' - t]} \cdot \left[\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right] \quad \ldots\ldots \quad 95)$$

---

[1]) Dass beide Mal die Grösse L erreicht wird, ist zwar nicht streng genau, aber jedenfalls richtig innerhalb der bei dieser Rechnung eingehaltenen Genauigkeitsgrenzen.

und diese Formel kann unmittelbar zu einer Controle durch die Erfahrung benutzt werden.

Hierzu können die Versuche von F. Kohlrausch und Loomis[1]) über die Aenderung der Elasticitätscoefficienten mit der Temperatur dienen.

Dieselben geben für:

Nach Wertheim[2]) ist:

Eisen: $E_t = E_0 . (1 - 0{,}000483 . t - 0{,}00000012 . t^2)$, $E_{20} = 20310$, $E_{15} = 18613$

Kupfer: $E_t = E_0 . (1 - 0{,}000572 . t - 0{,}00000028 . t^2)$, $E_{20} = 12140$, $E_{15} = 10519$

Messing: $E_t = E_0 . (1 - 0{,}000485 . t - 0{,}00000136 . t^2)$, $E_{20} = 9810$, $E_{15} = 9277$

Hieraus berechnet Dahlander unter Benutzung der Wertheim'schen Zahlen für E_{15} und der obigen Formeln folgende Tabelle:

Messingdraht von 0,705 mm Durchmesser.

$P - p$	E_{15}	$\alpha'_{100} - \alpha'_{15}$ nach dem Versuche	$\alpha'_{100} - \alpha'_{15}$ nach Formel 95)
0,688	9277	0,000000067	0,000000130
1,185	9277	0,000000257	0,000000223
1,664	9277	0,000000310	0,000000314
2,143	9277	0,000000407	0,000000404
3,101	9277	0,000000528	0,000000584

Kupferdraht von 0,716 mm Durchmesser.

$P - p$	E_{15}	$\alpha'_{100} - \alpha'_{15}$ nach dem Versuche	$\alpha'_{100} - \alpha'_{15}$ nach Formel 95)
0,717	10519	0,000000102	0,000000081
1,767	10519	0,000000300	0,000000276

Eisendraht von 0,878 mm Durchmesser.

$P - p$	E_{15}	$\alpha'_{100} - \alpha'_{15}$ nach dem Versuche	$\alpha'_{100} - \alpha'_{15}$ nach Formel 95)
1,250	18613	0,000000054	0,000000073
2,500	18613	0,000000172	0,000000146

Die Uebereinstimmung der Resultate ist ein Beweis für die Richtigkeit der Formel.

[1]) F. Kohlrausch und F. E. Loomis, Ueber die Elasticität des Eisens, Kupfers und Messings, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Pogg. Ann. Bd. 141, S. 482 bis 503.

[2]) Wertheim, Annales de chim. et de phys., III. Serie, Bd. 50.

Wir erkennen somit, dass der Ausdehnungscoefficient eines gespannten Drahtes grösser ist, als der eines nicht gespannten, mithin würde der nach der Thomson'schen Formel:

$$\theta = \frac{T \,.\, \alpha' \,.\, \pi}{J \,.\, c_p \,.\, \varrho_0}$$

berechnete Werth θ nur noch grösser ausgefallen sein, wenn man für α' den der Spannung entsprechenden Ausdehnungscoefficienten an Stelle des von Lavoisier und Laplace an ungespannten Stäben bestimmten eingeführt hätte. Die Differenzen zwischen den Edlund'schen Versuchsresultaten und den aus der Thomson'schen Formel berechneten Zahlen würden also noch vergrössert worden sein. Damit ist die von Verdet vermuthete und von St. Robert adoptirte Erklärung dieser Differenzen definitiv zurückgewiesen.

Man wird dadurch unmittelbar auf die Frage geführt, ob nicht etwa die specifische Wärme gespannter Drähte von der specifischen Wärme nicht gespannter, unter gleichmässigem Atmosphärendrucke stehender Metalle wesentlich verschieden sein könne. Diese Vermuthung ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich, da die Dichte der Metalle durch Dehnung nur wenig geändert wird. Ein Stahldraht von 0,566 m Länge wird z. B. durch ein Gewicht von ungefähr 14,8 Kg nur um nahezu 0,002 m gedehnt. Es wird sich demnach auch die Dichte des Metalls angenähert nur im Verhältnisse $\frac{566}{568}$ vermindern. Mit der Dichte ändert sich allerdings die specifische Wärme, und zwar nimmt sie mit abnehmender Dichte zu. Diese Zunahme ist aber so gering, dass man kaum geneigt sein wird, dieser den beträchtlichen Unterschied zuzuschreiben; für schlechthin unmöglich braucht man es jedoch nicht zu halten.

Immerhin ist die Frage interessant genug, um eine experimentelle Untersuchung zu verdienen. Allerdings wird es nicht leicht sein, die specifischen Wärmen gespannter Drähte zu bestimmen, ich halte es jedoch nach der Methode der Erkaltung nicht für unausführbar.

Edlund selbst glaubt die Differenz der bei der Dehnung geleisteten inneren Arbeit zuschreiben zu müssen, und sieht die Thomson'sche Gleichung daher nur für eine Art von empirischer Formel an, in welcher die Constanten aus gegebenen Beobachtungen abzuleiten sind. Es drängen sich jedoch gegen diese Annahme zwei Bedenken auf, erstens nämlich ist es dann mindestens höchst auffällig, dass bei so verschiedenen Metallen und so verschiedenen Spannungen nahezu dieselbe Correction der Formel vollkommen genügt, und ferner, dass von dieser Abweichung nicht auch bei den Joule'schen Versuchen über Compression von Flüssigkeiten wenigstens Andeutungen zu bemerken sind.

Durch ausgedehntere Versuchsreihen, welche denen von Joule und Edlund ähnlich sind, wird man zunächst erst Genaueres über die Beschaffenheit dieser Differenzen zu ermitteln suchen müssen, ehe man

sich entschliesst zuzugeben, dass die festen Körper sich in ihrem Verhalten den gesetzmässigen Beziehungen der mechanischen Wärmetheorie entziehen.

16. Das abweichende Verhalten des Kautschuk und einiger anderer Substanzen.

Die eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften des Kautschuk scheinen zuerst von Gough [1]), und zwar schon im Jahre 1806, bemerkt worden zu sein.

Er beobachtete, als er einen Streifen dieser Substanz an die Lippen brachte und plötzlich ausdehnte, dass sich der Kautschuk bei dieser Dehnung ziemlich auffällig erwärmte; beim Zusammenziehen verschwand diese Temperaturerhöhung ebenso rasch wieder. Bei einem weiteren Versuche fand er, dass ein durch ein Gewicht mässig gespannter Kautschukstreifen beim Erwärmen kürzer wurde, bei einer Abkühlung sich wieder ausdehnte. Später haben Joule, Govi, Villari, Schmulewitsch sich ausführlich mit dieser Frage beschäftigt. Man erkennt, dass in dieser doppelten Abweichung des Kautschuks von der Mehrzahl der übrigen Körper eine überraschende Bestätigung der Thomson'schen Formel zu erkennen ist.

Joule [2]) hat die Versuche Gough's, welche längere Zeit hindurch theils ganz vergessen, theils nur unvollkommen bekannt waren, mit vulcanisirtem Kautschuk wiederholt, wesentlich vervollkommnet und dadurch von Neuem interessante Resultate erhalten, welche die Thomson'sche Formel ebenso wie seine früheren Versuche qualitativ bestätigen. Er bestimmte zunächst die Dichte des Kautschuk bei verschiedenen Temperaturen, indem er Stücke dieser Substanz in Wasser, welches verschiedene Wärmegrade besass, abwog. Er fand, dass mit wachsender Temperatur die Dichte ungemein rasch abnahm; die Volumenzunahme ist ungemein beträchtlich, denn er fand einen ungemein hohen Ausdehnungscoefficienten $\alpha = 0{,}000526$, welcher den aller sonst bekannten festen Körper beträchtlich übertraf [3]). Hierauf nahm er einen dünnen

---

[1]) Memoires of the Literary and Philosophical Society of Manchester, Ser. 2, Bd. 1, S. 288, ferner: Nicholson's Journ. Bd. XIII, S. 305 und Gehlen's Journ. Bd. IX, S. 217.

[2]) Joule, On some thermodynamic properties of solids (gelesen 10. Juni 1858). Philos. Transactions Bd. 149, S. 101 u. f. S., auch im Philos. Magaz. 1857, Bd. 8, S. 355, On the thermo-electricity of ferruginous metals, and on the thermal effects of streching solid bodies.

[3]) Einen interessanten Demonstrationsversuch dafür, dass sich ungespannter, nicht vulcanisirter Kautschuk sehr stark mit der Wärme ausdehnt, beschreibt Pierre Thomas, Les Mondes, April und Mai 1869. Wenn man nämlich ein Stück Kautschuk durch Anheften von Eisenstückchen wenig schwerer macht als kaltes Wasser und hierauf das Wasser mit dem am Boden liegenden Stück Kautschuk erwärmt, so steigt derselbe bald in die Höhe. Es ist dies ein sicheres Zeichen, dass der Ausdehnungcoefficient desselben grösser als der des Wassers ist.

Streifen vulcanisirten Kautschuks, hing ihn an einem seiner Enden auf, befestigte im Innern desselben ein Thermoelement, um die Temperaturänderungen beobachten zu können, und spannte ihn durch ein geringes Gewicht. Bei dieser ersten Dehnung zeigte sich, ähnlich wie bei anderen Substanzen, eine Abnahme der Temperatur. Zuerst also bei einer geringen Spannung verhielt sich der vulcanisirte Kautschuk wie die meisten übrigen Körper, bei einer Erwärmung dehnte er sich aus und bei einer geringen Dehnung kühlte er sich bei einer Verlängerung ab.

Als hierauf das spannende Gewicht vermehrt wurde, trat ein Zustand ein, in welchem eine geringe Vermehrung oder Verminderung des spannenden Gewichtes von keiner Wärmeerscheinung begleitet war. Als man unter diesen Verhältnissen die Temperatur sich ändern liess, war fast gar keine Aenderung der Länge wahrzunehmen.

Ueberschritt man jedoch dieses Zwischenstadium, so zeigten sich nunmehr dieselben Eigenthümlichkeiten, wie bei gewöhnlichem, nicht vulcanisirtem Kautschuk. Derselbe Streifen vulcanisirten Kautschuks, welcher vorher unter atmosphärischem Drucke einen linearen Ausdehnungscoefficienten 0,000526 besessen hatte, zog sich, wenn er mit einem spannenden Gewichte von 20 Kilogrammen bei einem Querschnitte von 2,3 qcm belastet war, bei einer Temperaturerhöhung von einem Grad um $\frac{1}{628} = 0{,}00159$ seiner Länge zusammen, sein linearer Ausdehnungscoefficient war demnach jetzt — 0,00159. Alsdann wurde, ganz der Theorie entsprechend, durch eine weitere Ausdehnung eine Temperaturerhöhung hervorgebracht.

Wir wollen in Kürze einige wenige der Joule'schen Versuche mittheilen:

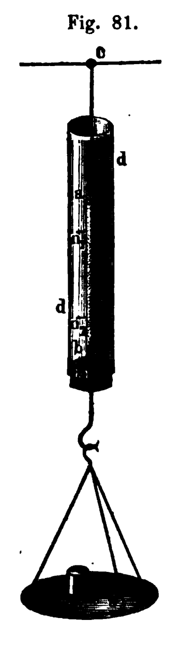
a. Versuche mit gewöhnlichem Kautschuk (india rubber) (bei ungefähr 6° C.).

Streckendes Gewicht in engl. Pfunden.	Gedehnte Länge in engl. Zollen.	Temperaturerhöhung.
		° C.
0	0,59	0
2	0,67	0
4	0,77	— 0,002
6	0,94	+ 0,020
8	1,13	+ 0,059
12	1,75	+ 0,370
16	2,14	+ 0,657

Hierauf wurde dasselbe Stück Kautschuk auf die durch beistehende Fig. 81 dargestellte Weise in Wasser eingetaucht.

An dem oberen und unteren Ende des Kautschuk waren durch geeignete Hülsen *a* und *b* Drähte befestigt, von denen der eine oben an einen Träger *c* angehangen wurde. Der untere Draht war durch den Kork eines Glascylinders *dd* hindurchgeführt und unten in einen Haken umgebogen, der eine Schale *s* zur Aufnahme der spannenden Gewichte trug. Der Abstand zweier an dem Kautschuk befestigter Nadeln n_1 und n_2 wurde mit Hülfe eines kathetometerartig verschiebbaren Fernrohres an einer hinter dem Apparate befindlichen Scala abgelesen.

Fig. 81.



Bei einem ersten Versuche war das spannende Gewicht, die Last des Glascylinders, des Wassers etc. mit eingerechnet, 3 englische Pfund, die Länge zwischen den beiden Nadeln betrug bei 7° C. 1,026 englische Zoll. Als die Temperatur 17° wurde und längere Zeit hindurch auf diesem Stande erhalten wurde, betrug die Länge nur noch 0,964 englische Zoll, bei 28° C. endlich nur noch 0,900 Zoll. Bei einem spannenden Gewichte von 6 Pfunden betrug die Länge bei 5,4° C. 2,55 Zoll, bei 12° C. 2,53 und bei 17° C. nur 2,46 Zoll.

b. Versuche mit vulcanisirtem Kautschuk[1]).

Joule untersuchte die wesentlichen Eigenthümlichkeiten dieser merkwürdigen Substanz, ehe ihm die eingangs erwähnten Beobachtungen Gough's an gewöhnlichem Kautschuk bekannt waren.

Joule fand nach der Mischungsmethode die specifische Wärme der von ihm gebrauchten Sorte vulcanisirten Kautschuks $c_p = 0{,}415$, den cubischen Ausdehnungscoefficienten fand er bei dem Dichtigkeitsmaximum des Wassers $\alpha = 0{,}000526$ per 1° C. Die Behauptung Gough's, dass gedehnter Kautschuk eine grössere Dichte besitze, als ungestreckter, fanden Joule und ebenso Villari nicht bestätigt, im Gegentheil beobachteten beide eine Abnahme der Dichte. Es fand z. B. Villari[2]) durch Wägungen auf der hydrostatischen Wage:

---

1) Phil. Trans. Bd. 149 (1859), S. 104 bis 108.

2) Villari, Ueber die Elasticität des Kautschuks, Pogg. Ann. Bd. 143, S. 299. Auch die Behauptung von Pierre Thomas, Les Mondes, 1869, S. 575, dass die Dichte des Kautschuks bei der Dehnung ungeändert bliebe, wird wohl auf einem Irrthume beruhen.

Spannendes Gewicht.	Specif. Gewicht.
0,00	1,281
2,00	1,278
5,00	1,257
7,00	1,238

Damit aber wird auch die Erklärung Gough's hinfällig, welcher glaubte, dass die beim Kautschuk durch Dehnung entwickelte Wärme von einer gleichzeitigen Verdichtung desselben herrühre. Auch der schon früher Seite 94 dieses Buches erwähnte Erklärungsversuch Govi's wird dadurch hinfällig.

Joule erhielt:

Streckendes Gewicht in engl. Pfunden.	Länge des gemessenen Theiles in Zollen während der Dehnung.	Temperaturerhöhung durch die Spannung.
		⁰ C.
0	4,00	0
2	4,06	— 0,003
4	4,12	— 0,004
7	4,30	— 0,004
14	4,80	— 0,001
21	5,21	+ 0,014
28	5,87	+ 0,053
35	6,60	+ 0,095
42	7,25	+ 0,137
49	7,75	+ 0,180

Noch instructiver durch die Vergleichbarkeit der Werthe mit der Thomson'schen Formel ist nachstehende, ungemein sorgfältig ausgeführte Versuchsreihe:

Anhängendes Gewicht in engl. Pfunden.		Temperatur T in ^{0} C.	Spannendes Gewicht π in engl. Pfunden.	Der mittlere cubische Ausdehnungscoefficient α' zwischen der dauernden u. vorübergehenden Belastung.	Specifische Wärme c_p.	Gewicht der Längeneinheit (für 1 Fuss) in Pfunden.	Temperaturerhöhung θ.	
Dauernd.	Vorübergehend.						Beobachtet.	Nach der Formel berechnet.
		^{0} C.					^{0} C.	^{0} C.
0	7	281	7	$+\frac{1}{9009}$	0,415	0,192	− 0,004	− 0,002
7	14	281	7	$-\frac{1}{5003}$	0,415	0,176	+ 0,003	+ 0,004
14	21	281	7	$-\frac{1}{2435}$	0,415	0,158	+ 0,015	+ 0,009
21	28	281	7	$-\frac{1}{1360}$	0,415	0,138	+ 0,039	+ 0,018
28	35	281	7	$-\frac{1}{814}$	0,415	0,119	+ 0,042	+ 0,035
35	42	281	7	$-\frac{1}{656}$	0,415	0,103	+ 0,042	+ 0,050

Als eine neue Thatsache führt Villari[1]) an, dass die Temperaturerhöhung beim Ausziehen des Kautschuks grösser ist, als die Abkühlung beim Zusammenziehen.

Es findet diese Eigenthümlichkeit darin ihre Erklärung, dass ein gedehnter Kautschukstreifen nach Entfernung der spannenden Gewichte nie ganz die alte Länge wieder annimmt, sondern sehr lange Zeit hindurch etwas gestreckt bleibt.

Nachstehende Beobachtungsreihe Villari's zeigt dies recht deutlich.

Kautschukfaden, 6 mm dick.

a. Wachsende Spannung.

Belastung.	Länge.
Kg	mm
1 × 0,64	247
2 × 0,64	310
3 × 0,64	396
4 × 0,64	477
5 × 0,64	538
6 × 0,64	586
7 × 0,64	619

b. Abnehmende Spannung.

Belastung.	Länge.
Kg	mm
6 × 0,64	623
5 × 0,64	566
4 × 0,64	493
3 × 0,64	419
2 × 0,64	318
1 × 0,64	255

Belastung.	Differenz der Längen.
Kg	mm
6	37
5	30
4	17
3	23
2	8
1	8

Trotz einiger Unregelmässigkeiten, über die Villari keinen Aufschluss giebt, tritt die oben erwähnte Eigenthümlichkeit deutlich hervor. Beim Zusammenziehen wird demnach eine geringere Kraft entwickelt als beim Ausdehnen. Vielleicht auch finden beim Ausziehen Reibungen

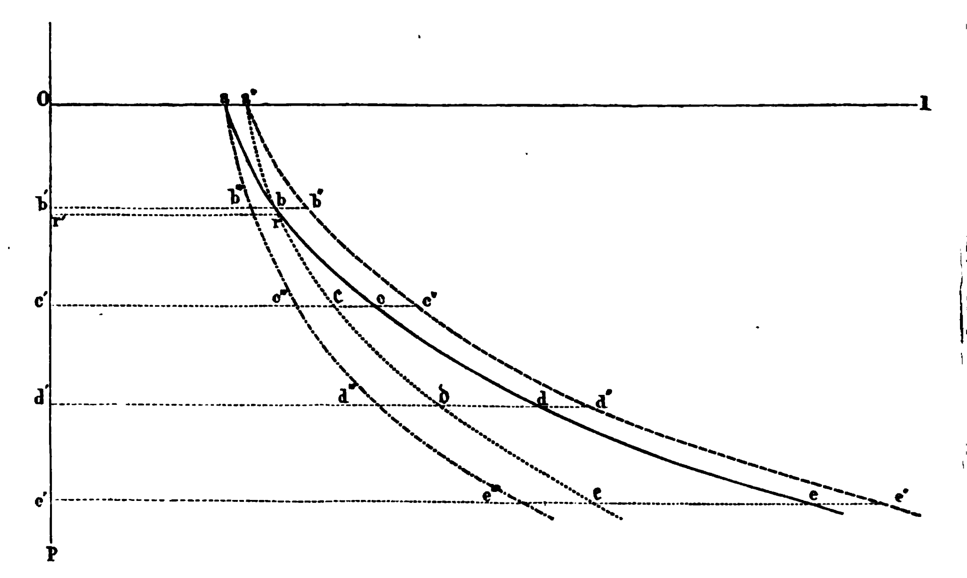
[1]) Villari, Ueber die Wärmeentwickelung beim Ausziehen des Kautschuks. Pogg. Ann. Bd. 144, S. 274 bis 280.

der in neue Lagen übergehenden Moleküle statt, welche eine Vermehrung der producirten Wärme veranlassen.

Schmulewitsch[1]) glaubt das eigenthümliche, den anderen Substanzen entgegengesetzte Verhalten des gespannten Kautschuks dadurch erklären zu sollen, dass die Wärme einerseits den Kautschuk in normaler Weise ausdehne, gleichzeitig aber seinen Elasticitätscoefficienten vergrössere. Beistehende Figur 82 mag dies erläutern.

Trägt man auf einem Coordinatenkreuze als Ordinaten die Spannungen und als Abscissen die bei einer bestimmten Temperatur erhaltenen

Fig. 82.



Längen auf, so erhält man die Spannungscurve für diese Temperatur. Nach Beobachtungen von Schmulewitsch ist z. B. die Linie *abcde* (man sehe Fig. 82) die Spannungscurve eines Fadens von der Länge *Oa* bei 0°, *Oa* entspricht der Spannung 0, *b'b* einer Belastung von 10, *c'c* von 20 u. s. f. Gewichtseinheiten.

Würde nun der Kautschuk durch die Wärme einfach verlängert, so würde jede Länge l für eine Temperaturerhöhung von t^0 übergehen in: $l \,.\, (1 + \delta' \,.\, t)$, wenn man mit δ' den jedesmaligen linearen Ausdehnungscoefficienten bezeichnet. Wenn also der Elasticitätscoefficient constant bliebe für verschiedene Temperaturen, so würde z. B. bei 50° die Spannungscurve $a'' b'' c'' d'' e''$ sein. Nehmen wir aber nun an, es hätte keine Ausdehnung durch die Wärme stattgefunden, sondern es hätte sich die

---

1) Schmulewitsch, Ueber den Einfluss der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks, Pogg. Ann. Bd. 144, S. 280 bis 287, und Vierteljahresschrift der Züricher naturforsch. Gesellsch. XI, Heft III.

Elasticität vergrössert, die Dehnbarkeit also verringert, es wäre z. B. bei 50° der Elasticitätscoefficient doppelt so gross als bei 0°, so würde die Spannungscurve bei 50° die Linie $ab'''c'''d'''e'''$ gewesen sein. Finden nun aber beim Erwärmen des Kautschuks beide Processe statt, so werden wir in Wirklichkeit bei 50° die punktirte Ausdehnungscurve a''𝔟𝔠𝔡𝔢 erhalten. Die Ausdehnungscurve $abcde$ bei 0° und die Ausdehnungscurve bei 50° schneiden sich in der That im Punkte r. Dies aber entspricht ganz den experimentell gefundenen Thatsachen. Ungespannter und wenig gespannter Kautschuk dehnt sich hiernach beim Erwärmen wie alle anderen Körper aus. Bei einer bestimmten Spannung (hier rr') behält der Kautschuk beim Erwärmen seine Länge vollkommen bei und bei höheren Spannungen zieht er sich beim Erwärmen zusammen.

Schmulewitsch hat sich auch bemüht, seine Hypothese experimentell zu bestätigen. Er befestigte beide Enden eines ziemlich starken Kautschukfadens in zwei mit Haken versehene Klemmschrauben. Mittelst eines dieser Haken wurde das eine Ende des Kautschukcylinders an den Boden eines schmalen, langen blechernen Kastens befestigt, mit dem zweiten Haken wurde er mit einer Darmsaite verbunden. Diese Darmsaite ging nun über eine Rolle zu einer Schraube; Rolle und Schraube waren auf einem Resonanzkasten befestigt.

Goss er nun in den Blechkasten Wasser von 8°, so erhielt er auf der Saite für eine bestimmte Spannung einen Ton, der 322 Schwingungen in der Secunde entsprach. Liess er aber das Wasser durch einen Heber aus dem Blechkasten ausfliessen und umgab dafür den Kautschukfaden mit Wasser von 50°, so gab nunmehr, obgleich sonst alles ungeändert geblieben war, die Saite einen Ton von 342 Schwingungen, die Spannung hatte also im Verhältnisse von:

$$322^2 : 342^2 = 1 : 1{,}128$$

zugenommen.

Bei einem zweiten Versuche wurden die Saiten und der Kautschuk stärker gespannt, so dass bei 8° die Tonhöhe der Saite 475 Schwingungen pro Secunde entsprach. Wurde nun das Wasser von 8° durch solches von 50° ersetzt, so stieg die Tonhöhe auf 522 Schwingungen, es nahm mithin die Spannung im Verhältnisse von:

$$475^2 : 522^2 = 1 : 1{,}208$$

zu.

Auch noch ein zweiter Versuch [1]) bestätigte die Zunahme der Spannung mit der Temperatur.

Man befestigte auf einem Brette zwischen zwei Klötzchen einen Kautschukstrang und brachte denselben zum Tönen.

Erwärmte man nun den Kautschukstrang durch Eintauchen in heisses

---

[1]) Schmulewitsch, Pogg. Ann. Bd. 144, S. 286.

Wasser, so trat stets eine Erhöhung des Tones ein, und zwar war dieselbe um so beträchtlicher, je höher die Anfangsspannung war.

Bekanntlich ist nun aber, wenn man mit n die Schwingungszahl, mit q den Querschnitt, mit l die Länge, mit s die Dichte und mit P die Spannung einer transversal schwingenden Saite bezeichnet [1]):

$$n = \frac{1}{2l} \cdot \sqrt{\frac{g \cdot P}{q \cdot s}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 96)$$

Da nun l ungeändert bleibt, die Aenderungen von q und selbst die von s sehr unbedeutend sind, so deutet unmittelbar das Anwachsen von n auf eine beträchtliche Zunahme der Spannung mit der Temperatur.

Die Versuche von Schmulewitsch sind interessant, aber nicht entscheidend, da hier zwei Factoren: Abnahme der Länge und Zunahme des Elasticitätscoefficienten, auf Erhöhung der Spannung wirken können.

Erst auf Grund einer genauen messenden Untersuchung der Elasticitätsverhältnisse des Kautschuks bei verschiedenen Temperaturen kann dieser Gegenstand zum Abschluss gebracht werden.

In neuester Zeit hat Exner eine Untersuchung „über die Abhängigkeit der Elasticität des Kautschuk von der Temperatur“ vorgenommen. Er maass die Schallgeschwindigkeit im Kautschuk bei verschiedenen Temperaturen und bediente sich dazu eines Verfahrens, welches von Stefan angegeben worden ist. Eine Kautschukschnur wurde durch einen Faden gespannt, dann hob man durch Abbrennen des Fadens die Spannung plötzlich auf und maass die Zeit, welche die Contractionswelle brauchte, um bis an das andere Ende der Schnur zu gelangen. Diese sehr kleine Zeit wurde mit einem Hipp'schen Chronoskope gemessen. Die Anordnung der Versuche sehe man in der Originalarbeit nach [2]).

Bei einer Schnur, deren Länge im ungespannten Zustande 1 m betrug, ergaben sich bei verschiedenen Spannungen folgende Schallgeschwindigkeiten:

Länge der gespannten Schnur.	Schallgeschwindigkeit.
m	m
2	47,2
3	56,6
4	62,9
5	65,9

[1]) Wüllner, Experimentalphysik, Bd. I, III. Aufl., S. 527.

[2]) Exner, Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. 69, S. 1 bis 13. Diese Arbeit konnte erst während des Druckes benutzt werden.

Die Temperatur des Versuches und die spannenden Gewichte sind nicht angegeben.

Die Versuche bei verschiedenen Temperaturen zeigen bei zunehmender Temperatur eine beträchtliche Abnahme der Schallgeschwindigkeit.

Es ergab sich:

Temperatur.	Schallgeschwindigkeit.
0° C.	54,0 m
12	47,6
15	47,0
33	37,5
40	33,5
50	30,7
60	30,2
74	29,0

Auch hier fehlen Angaben über die Grösse der Spannung und der Dichte, jedoch wird angeführt, dass diese Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles mit wachsender Temperatur bei den verschiedenartigsten Spannungen beobachtet worden sei. Exner glaubt aus diesen Beobachtungen auf eine Abnahme der Elasticität des Kautschuks mit der Temperatur schliessen zu müssen, und meint deshalb den Schmulewitsch'schen Erklärungsversuch widerlegt zu haben.

Seine Versuche sind jedoch eben so wenig entscheidend, als die seines Gegners, da es sich in beiden Fällen nur um die Messung von Grössen handelt, welche von dem Werthe des adiabatischen Elasticitätscoefficienten abhängen; die Beziehung dieses zum isothermischen ist aber so lange unbekannt, als man nicht auch das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen der Substanz bei verschiedenen Temperaturen kennt. Nur Versuche, welche ähnlich angestellt sind, wie die von Kohlrausch und Loomis[1]), könnten die Frage nach der Abhängigkeit des isothermischen Elasticitätscoefficienten des Kautschuks von der Temperatur entscheiden.

Es ist dies um so interessanter, als dadurch gleichzeitig die früher (V, A, 15, Gl. 95), S. 527) entwickelte Näherungsformel:

$$\alpha'_P - \alpha'_p = \frac{P - p}{a\,.\,(t' - t)} \cdot \left[\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right]$$

[1]) Man sehe dieses Buch S. 528 und Pogg. Ann. Bd. 141, S. 482 bis 503.

einer Prüfung unterzogen werden würde. Diese steht ebenfalls mit den Exner'schen Versuchen im Widerspruch.

Ist z. B. p' der Druck, bei welchem der Ausdehnungscoefficient $\alpha'_{p'} = 0$ ist, so ergiebt obige Formel:

$$\alpha'_P = \frac{P - p'}{a \, . \, (t' - t)} \cdot \left[\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right].$$

Nehmen wir nun an, dass $t' > t$ ist, so ist, wenn $P \lesseqgtr p'$ ist, α'_P nur dann positiv, gleich Null oder negativ, wie es den Joule'schen Experimenten entspricht, wenn:

$$\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t} < 0,$$

mithin:

$$E_{t'} > E_t$$

ist.

Die bekannte früher von uns entwickelte Formel würde also ebenfalls fordern, dass die Elasticität mit wachsender Temperatur zunähme.

Uebrigens steht dieses eigenthümliche Verhalten des Kautschuks nicht vereinzelt da, sondern Reusch [1]) hat dieselbe Beobachtung an Guttapercha gemacht und Schmulewitsch [2]) hat dasselbe anomale Verhalten auch an Muskelfasern gefunden.

17. Anwendungen des zweiten Hauptsatzes auf Gase.

Für vollkommene Gase, in denen die innere Arbeit gleich Null ist (man sehe Abschn. IV, A, 1, S. 359), ist der zweite Hauptsatz eine nothwendige Folge des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Hieraus ergiebt sich, dass, wenn man für diese Substanzen alle Consequenzen des Satzes von der Aequivalenz zwischen Wärme und Arbeit erschöpft hat, der zweite Hauptsatz nichts wesentlich Neues mehr hinzufügen kann. Alle Gase jedoch, die in der Natur vorkommen, entfernen sich mehr oder weniger von dem idealen Zustande, durch den wir den vollkommenen Gaszustand definirt haben. Die Versuche von Thomson und Joule, mit denen wir uns schon einmal (man sehe III, B, 8, 9, 10, S. 254 bis 270) ziemlich ausführlich beschäftigt haben, ergaben uns bei allen eine allerdings geringfügige, aber doch unzweifelhaft vorhandene innere Arbeit [3]). Selbstverständlich ist auf diese Substanzen der zweite Hauptsatz ebensowohl anwendbar, wie auf alle anderen festen und flüssi-

---

1) Reusch, Pogg. Ann. Bd. 134, S. 315.

2) Schmulewitsch, Pogg. Ann. Bd. 144, S. 281.

3) Die Annahme, dass für ein Gas die innere Arbeit bei einer Volumenänderung vernachlässigt werden könne, wird vielfach die Mayer'sche Annahme genannt.

gen Körper; auch erscheint er für solche unvollkommene Gase nicht mehr als eine blosse Folgerung aus dem ersten Hauptsatze und seine Anwendung führt daher zu neuen und interessanten Resultaten.

Man geniesst hier den besonderen Vortheil, dass man nahezu alle experimentellen Unterlagen besitzt, um die Ergebnisse der Theorie mit den Resultaten der Beobachtungen vergleichen zu können.

Die Grundlagen zu dieser Vergleichung finden sich einerseits in den denkwürdigen Untersuchungen Regnault's über das Mariotte'sche Gesetz, welche sich über Drucke von 1 bis zu 28 Atmosphären erstrecken für Temperaturen, welche nicht weit von Null Grad entfernt sind, und andererseits in seinen nicht weniger genauen, aber minder zahlreichen Beobachtungen bei Drucken zwischen $^1/_2$ und 4 Atmosphären für Temperaturen, welche nahe 100° sind[1]). Ausserdem gehören hierher die schon vorher erwähnten Versuche von Joule und W. Thomson über die Aenderungen, welche die innere Energie der Gase erfährt, wenn sich dieselben ausdehnen, ohne gleichzeitig eine äussere Arbeit zu leisten. Man kann aus dem zweiten Hauptsatze eine beachtenswerthe Beziehung zwischen diesen beiden Arten von Erscheinungen ableiten, auf die sich das Versuchsmaterial erstreckt.

Wir haben vorher (auf Seite 475, Gleichung 18) die allgemeine Gleichung:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{J \,.\, l}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 97)$$

aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitet, welche für alle Körper gilt, die sich ausdehnen.

Wir erhielten diese Gleichung, indem wir T und v als unabhängige Variabeln wählten und p als Function dieser beiden Grössen darstellten. Für die vorliegenden Zwecke ist es jedoch bequemer, T und p als unabhängige Variabeln zu benutzen und v als Function derselben anzusehen.

In diesem Falle wird die durch eine gleichzeitige Aenderung von

---

[1]) Jochmann stellt die Versuchsergebnisse Regnault's in folgenden empirischen Formeln zusammen, in denselben sind p, v und t zusammengehörige Grössen, und V bedeutet das Volumen des Gases bei dem Drucke $P = 0{,}76$ m Quecksilbersäule und $t = 0^0$ C.

Für Luft:

$$\frac{p \,.\, v}{P \,.\, V} = -\,0{,}00090935 \,.\, \left(\frac{V}{v} - 1\right) + 0{,}00001154 \,.\, \left(\frac{V}{v} - 1\right)^2$$
$$+ \left\{0{,}003665 + 0{,}00000827 \,.\, \left(\frac{V}{v} - 1\right) + 0{,}000000032 \,.\, \left(\frac{V}{v} - 1\right)^2\right\} . t.$$

Für Kohlensäure:

$$\frac{p \,.\, v}{P \,.\, V} = 1 - 0{,}0065144 \,.\, \left(\frac{V}{v} - 1\right) + 0{,}0000331 \,.\, \left(\frac{V}{v} - 1\right)^2$$
$$+ \left\{0{,}0036856 + 0{,}00002267 \,.\, \left(\frac{V}{v} - 1\right) - 0{,}000000182 \,.\, \left(\frac{V}{v} - 1\right)^2\right\} . t.$$

(Schlömilch, Zeitschrift f. Phys. u. Math. Bd. 5, S. 106 und 109.)

T und p um dT und dp erzeugte Wärmemenge q bekanntlich durch die Formel [1]):

$$q = c_p \,.\, dt + h \,.\, dp$$

dargestellt; für h wurde daselbst die Gleichung gefunden:

$$h = l \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 98)$$

Substituirt man den aus dieser Formel abgeleiteten Werth von l:

$$l = \frac{h}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

in die Gleichung:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{J \,.\, l}{T},$$

so erhält man:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{J \,.\, h}{\frac{\partial v}{\partial p} \cdot T},$$

oder:

$$\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{J \,.\, h}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 99)$$

Betrachtet man p als Function von v und T, so ist:

$$dp = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial p}{\partial v} \cdot dv.$$

Löst man diese Gleichung nach dv auf, so erhält man:

$$dv = \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v}} \cdot dp - \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \cdot dT.$$

Betrachtet man nun aber v als Function von p und T, so hat man:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial v}{\partial T} \cdot dT.$$

Durch Verbindung dieser Gleichungen ergiebt sich:

$$\frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v}} \cdot dp - \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \cdot dT = \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial v}{\partial T} \cdot dT.$$

---

1) Abschnitt I, C, §. 52, S. 181 und 182.

Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v}} = \frac{\partial v}{\partial p},$$

und:

$$-\frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} = \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Substituirt man die vorhergehende Gleichung in die letzte, so entsteht:

$$-\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Dadurch geht unsere allgemeine Gleichung in die neue Form über:

$$-\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{J \,.\, h}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 100)$$

oder:

$$T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} + J \,.\, h = 0.$$

Wir wollen nunmehr diese Gleichung auf die Volumenänderungen der Gase anwenden.

Die Versuche von W. Thomson und Joule über das Ausfliessen der Gase durch poröse Substanzen ergaben, dass bei Ausdehnung eines Gases immer eine kleine Temperaturerniedrigung stattfindet, welche durch die Formel (Abschnitt III, B, 9, Gl. 21), Seite 263):

$$J \,.\, c_p \,.\, \delta \,.\left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right) = p_0 \,.\, v_0 - p_1 \,.\, v_1 + \varDelta U \quad \ldots \quad 101)$$

dargestellt wird. Hierin bedeutet δ die Temperaturerniedrigung, welche stattfindet, wenn der Druckunterschied 1 Atmosphäre beträgt. Wir wollen den Werth γ wieder in die Rechnung einführen:

$$\gamma = \delta \,.\left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right),$$

welcher sich unmittelbar aus den Beobachtungen ergiebt; es ist diese Grösse γ die Temperaturerniedrigung, welche ein Gas erleidet, wenn es, ohne äussere Arbeit zu leisten, von dem Drucke p_1 auf den Druck p_0 gebracht wird. $\varDelta U$ ist bekanntlich die gleichzeitige Aenderung der inneren Energie; die Bedeutung der übrigen Grössen ist durch den vielfachen Gebrauch derselben an sich verständlich. Wir wollen statt γ jedoch $-\theta$, eine Grösse mit negativem Vorzeichen einführen, um damit anzudeuten, dass es sich in vorliegendem Falle um eine Temperaturerniedrigung handelt.

Wir erhalten somit:

$$-J \cdot c_p \cdot \theta = \varDelta U + p_0 \cdot v_0 - p_1 \cdot v_1.$$

Nehmen wir nun an, dass die Druckänderung $p_1 - p_0$ unendlich klein $= dp$ sei, und setzen wir voraus, dass das Volumen lediglich durch die Druckänderung eine andere Grösse annähme, so kann man unter dieser Voraussetzung v lediglich als Function des Druckes ansehen und hat, wenn der Einfluss der geringen Temperaturänderung gegen den Einfluss der Druckänderung verschwindend ist:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp.$$

Alsdann geht die Formel, wenn wir nach p partiell differentiiren und mit dp multipliciren, in die folgende über:

$$-J \cdot c_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial p} \cdot dp = \frac{\partial U}{\partial p} \cdot dp + p \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp + v \cdot dp.$$

Beachtet man, dass mit Rücksicht auf die Formel:

$$q = h \cdot dp + c_p \cdot dt$$

die Grösse $h \cdot dp$ die Wärmemenge ist, welche durch eine Druckänderung dp hervorgebracht wird, wenn die Temperatur constant bleibt, also $dt = 0$ ist, so kann die obige Gleichung zur Berechnung der Grösse h dienen. Dann ist nämlich: $J \cdot h \cdot dp$ die Aenderung der calorischen Energie, welche die Gewichtseinheit Gas durch eine Druckänderung dp erleidet, wenn die Temperatur nicht gleichzeitig durch Wärmezu- oder Ableitung geändert wird. Diese Aenderung der Energie des Gases besteht aus zwei Theilen, der Aenderung der äusseren Energie $= p \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp$ und der Aenderung der inneren Energie $\frac{\partial U}{\partial p} \cdot dp$.

Man hat mithin:

$$J \cdot h \cdot dp = p \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial U}{\partial p} \cdot dp.$$

Subtrahirt man von dieser Formel die vorhergehende, so erhält man:

$$J \cdot h \cdot dp + J \cdot c_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial p} \cdot dp = -v \cdot dp,$$

oder, wenn man beiderseitig den gemeinschaftlichen Factor dp weglässt:

$$J \cdot h = -J \cdot c_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial p} - v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 102)$$

$\frac{\partial \theta}{\partial p}$ ist der Grenzwerth des Verhältnisses zwischen einer Temperaturänderung und der sie bedingenden Druckänderung unter Umständen, welchen ziemlich genau durch die Thomson'- und Joule'schen Versuche entsprochen wird. Die Bedingung ist nämlich, dass die Temperaturänderung θ lediglich durch eine Druckänderung p eines Gases hervorgebracht wird,

welches sich, ohne eine äussere Arbeit zu leisten, und ohne eine Wärmezuführung oder Ableitung von Aussen zu erfahren, ausdehnt. Diesen Anforderungen ist aber bei der Thomson-Joule'schen Versuchsreihe, wie man sich entsinnen wird, möglichst vollkommen genügt (man sehe die Beschreibung dieser Versuche S. 256 u. s. f.). Diesen Werth von $J \,.\, h$, den wir oben abgeleitet haben, substituiren wir nun in die bekannte, für alle Körper gültige Gleichung, welche wir aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitet haben, in:

$$T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} + J \,.\, h = 0.$$

Dann entsteht:

$$T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} - v - J \,.\, c_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial p} = 0,$$

oder:

$$T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} - v = J \,.\, c_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 103)$$

Auf der 260. und den folgenden Seiten dieses Buches haben wir einige der Thomson- und Joule'schen Versuche wiedergegeben, und wir haben dabei gesehen, dass γ und somit auch $\frac{\partial \theta}{\partial p}$ innerhalb ziemlich weiter Druckgrenzen unabhängig vom Drucke ist. Die Abhängigkeit dieser Grösse von der Temperatur lässt sich jedoch genügend darstellen, wenn man:

$$\frac{\partial \theta}{\partial p} = \frac{n}{T^2}$$

setzt. Führt man diesen empirischen Werth von $\frac{\partial \theta}{\partial p}$ in die vorstehende Gleichung 103) ein, so erhält man:

$$T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} - v = \frac{J \,.\, c_p}{T^2} \cdot n,$$

Dividirt man beiderseitig noch durch T^2 und multiplicirt mit $d\,T$, so erhält man:

$$\frac{T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \cdot d\,T}{T^2} - \frac{v \,.\, d\,T}{T^2} = \frac{n \,.\, J \,.\, c_p}{T^4} \cdot d\,T,$$

oder:

$$\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T} \cdot d\,T = \frac{\partial \left\{- \frac{n \,.\, J \,.\, c_p}{3\,T^3}\right\}}{\partial T} \cdot d\,T,$$

und wenn man nun beiderseitig integrirt, so entsteht:

$$\frac{v}{T} = H - \frac{n \,.\, J \,.\, c_p}{3\,T^3}.$$

Die Integrationsconstante H kann dadurch bestimmt werden, dass

man weiss, dass für genügende Steigerung der Temperaturen alle Gase dem vollkommenen Gaszustande beliebig nahe gebracht werden können[1]).

Obige Gleichung muss also für so hohe Temperatur, dass $\frac{1}{T^3}$ gegen $\frac{1}{T}$ vernachlässigt werden kann, in die Definitionsgleichung für vollkommene Gase übergehen, also das Mariotte-Gay Lussac'sche Gesetz ergeben; dies lautet aber bekanntlich:

$$\frac{p \,.\, v}{T} = R,$$

d. h. für sehr grosse Werthe von T muss:

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$$

werden; da dann aber das Glied $\frac{n \,.\, J \,.\, c_p}{3\, T^3}$ vernachlässigt werden kann, so darf man somit:

$$H = \frac{R}{p}$$

setzen. Führt man dies ein, so erhält man:

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} - \frac{n \,.\, J \,.\, c_p}{3 \,.\, T^3},$$

oder:

$$p \,.\, v = R \,.\, T - \frac{n \,.\, J \,.\, c_p}{3\, T^2} \cdot p \quad \ldots\ldots \quad 104)$$

Dies ist eine Gleichung zwischen den drei Grössen p, v und T, welche bei unvollkommenen Gasen, d. h. bei allen Gasen, welche in der Natur vorkommen, an Stelle des Mariotte'schen Gesetzes tritt, welchem nur ein vollkommenes Gas streng folgen würde.

Wir wollen übrigens nicht verfehlen darauf aufmerksam zu machen, dass diese Gleichung nur zwei empirisch zu bestimmende Constanten enthält, nämlich R und n. Die erstere würde aus den Regnault'schen Versuchen über die Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetze, n aber aus den Thomson- und Joule'schen Ausströmungsversuchen abzuleiten sein.

Dieselbe Formel hat auch Rankine[2]) gefunden und in der Gestalt:

$$\frac{p \,.\, v}{p_0 \,.\, v_0} = \frac{274 + t}{274} - \frac{a}{t + 274} \cdot \frac{v_0}{v} \quad \ldots\ldots \quad 105)$$

zuerst brieflich an Joule und Thomson mitgetheilt.

---

[1]) Man sehe die im folgenden Paragraphen erwähnten Versuche von Blaserna, Amagat und Anderen, und die Arbeit von Schröder van der Kolk, Studien über die Gase, Pogg. Ann. Bd. 126, S. 362.

[2]) In der Abhandlung: Joule und Thomson, On the thermal effects of fluids in motion, II. Theil, Philosophical Transactions Bd. 144 (1854), S. 337.

Diese Formel giebt übrigens Resultate, welche mit den Versuchsergebnissen sehr gut übereinstimmen; jedenfalls wird dieselbe gewissermaassen als erweitertes Mariotte'sches Gesetz einmal von hoher praktischer Bedeutung werden, wenn die Joule'- und Thomson'schen Versuche mit so genügender Sorgfalt und in solchem Umfange wiederholt worden sind, dass man die Grösse n mit Sicherheit ermitteln kann.

Wir sehen jedoch davon ab, die Constanten R und n hier neu zu berechnen, da die Genauigkeit der zu Grunde zu legenden Zahlen noch zu gering ist und wir weiterhin noch andere Formeln für gleichen Zweck aufstellen werden.

Wir halten es übrigens bei dieser Gelegenheit für Pflicht, auf die Formel von Reye nochmals aufmerksam zu machen, welche einem gleichen Zwecke dient und auch nur zwei neue empirische Constanten enthält (man sehe Anmerkung zu S. 263).

18. Einige neue experimentelle Arbeiten über die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze.

Um die vorige Behauptung, dass jedes neue Ausdehnungsgesetz mit wachsender Temperatur T sich der Form:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R$$

immer mehr nähern müsse, noch näher zu begründen, führen wir hier einige neuere Untersuchungen über die Abweichungen der wirklichen Gase vom Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase an. Gleichzeitig wird man in den zum Theil widerstreitenden Resultaten der dort erwähnten vorläufigen Arbeiten die Ursache erkennen, warum wir nicht die Formel 104) zur Grundlage neuer numerischer Rechnungen gemacht haben.

Versuche von Amagat[1]) scheinen die übliche Annahme zu bestätigen, dass mit wachsender Temperatur die Gase sich ohne Ausnahme immer mehr dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase nähern, so ist z. B.:

---

[1]) Amagat, Sur la compressibilité de l'air et de l'hydrogène à des températures élevées. Ann. de Chim. et de Phys., Série III, Bd. 28, S. 274 bis 279 und: Recherches sur la dilatation et la compressibilité des gaz. Ann. de Chim. et de Phys., Bd. 29, S. 246 bis 285.

	$\frac{p \cdot v}{p' \cdot v'}$		der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure α
bei 8° . .	1,0065	bei 0° . .	0,003724
50° . .	1,0036	50° . .	0,003704
100° . .	1,0023	100° . .	0,003695
150° . .	1,0014	150° . .	0,003690
200° . .	1,0008	200° . .	0,003687
250° . .	1,0006	250° . .	0,003682

Besonders bemerkenswerth ist hierbei, dass nach den Versuchen Amagat's auch der Wasserstoff, welcher sich bekanntlich durch sein entgegengesetztes Abweichen vom Mariotte'schen Gesetze auszeichnet, mit steigender Temperatur sich ebenfalls dem idealen Gaszustande mehr und mehr nähert. Auch Blaserna[1]) ist bei Kohlensäure schon früher zu ähnlichen Resultaten gekommen. Er discutirte die Regnault'schen Messungen des thermischen Ausdehnungscoefficienten bei constantem Drucke und die Beobachtungen über die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze bei niedriger Temperatur, und leitete hieraus ebenfalls ab, dass sich die Gase bei höheren Temperaturen dem idealen Gaszustande immer mehr nähern. Jedenfalls ist es übrigens auffällig, dass, wenn man die thermischen Ausdehnungscoefficienten als Functionen des Druckes darstellt, der Ausdehnungscoefficient der Luft sowohl, als der der Kohlensäure, welche bei höherem Drucke noch sehr verschieden sind, sich bei abnehmendem Drucke demselben Grenzwerthe $\alpha = 0,003654$ nähern, ein Umstand, auf den bekanntlich auch schon Rankine (man sehe Abschnitt IV, D, 9, S. 464) aufmerksam gemacht hat.

Hiergegen ist eingewendet worden, dass Regnault's Beobachtungen bei niederem Drucke (zwischen 300 und 360 mm) nicht ganz zuverlässig seien, da bei diesen Versuchen die Compression der Versuchsgefässe nicht berücksichtigt worden ist[2]).

Mendelejeff und Kirpitscheff[3]) behaupten auf Grund ihrer Versuche, dass für verdünnte Gase das Mariotte'sche Gesetz nicht mehr gültig sei, sondern dass die Gase bei abnehmendem Drucke immer weiter von demselben abweichen. Sie arbeiteten mit einem ellipsoidischen Glasgefässe, welches 45 Kg Quecksilber aufnehmen konnte, dessen Volumen also ungefähr 3,30 Liter betrug, und welches in ein Wassergefäss eingetaucht wurde. An das untere Ende dieses Gefässes war eine mit einem Hahn versehene Glasröhre von 1 Meter Länge angeschmolzen. Am oberen

---

[1]) Blaserna, Ueber die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure und der atmosphärischen Luft bei 100 Grad Temperatur. Pogg. Ann. Bd. 126, S. 594 bis 610.

[2]) Regnault sagt selbst: „Les expériences ne peuvent pas être étendues à des forces élastiques très faibles, les mésures ne présentent pas une précision suffisante."

[3]) Mendelejeff und Kirpitscheff, Ann. de Chim. et de Phys., Serie 5, Bd. II, S. 427 bis 433. Notice préliminaire sur l'élasticité de l'air raréfié.

Ende des Gefässes befand sich eine getheilte Capillarröhre, welche aus dem Boden herausragte und sowohl dazu diente, zu beurtheilen, ob das Gefäss mit Quecksilber gefüllt war, als auch, um die Compression des Gefässes durch den äusseren Druck zu messen. Mit dieser Capillarröhre standen zwei nach unten hinabgehende Röhren in Verbindung. Die erste dieser Röhren diente zum Verschlusse, wirkte als Hahn und diente zum Einführen des Gases in das Gefäss. Die zweite Capillarröhre verband das ellipsoidische Gefäss mit einer sehr sorgfältig construirten Manometervorrichtung. Die Temperatur der Luft wurde während der gesammten Versuche genau auf 17,5° C. erhalten, die Mengen der im Gefässe befindlichen Luft aus dem Gewicht des verdrängten Quecksilbers berechnet.

Es ergab sich aus den mit aller Vorsicht angestellten Versuchen z. B. für Luft:

Druck.	Volumen.	*p* . *v* für 646,19 mm Druck gleich 1 gesetzt.
mm		
646,185	1027,29	1,00000
486,215	1364,73	0,99960
207,430	3195,89	0,99867
155,645	4258,84	0,99856
104,805	6315,75	0,99730
51,628	12769,20	0,99306
16,395	39320,71	0,97114
14,555	44034,87	0,96551

Da eine genauere Beschreibung der Apparate und Methode nicht vorliegt und scheinbar an allen Stellen Fehlerquellen möglichst beseitigt, eventuell berücksichtigt sind, so scheint es, als ob man zugeben müsse, dass verdünnte Luft im entgegengesetzten Sinne von dem Mariotte'schen Gesetz abweicht, als dies von Regnault für comprimirte Luft nachgewiesen worden ist. Es ergäbe sich damit das eigenthümliche Resultat, dass das Mariotte'sche Gesetz nur für einen bestimmten Druck gültig sei, dass aber für höhere und niedere Drucke die Luft in dem einen und in entgegengesetztem Sinne abwiche.

Hiermit stehen allerdings die Versuche von Silgeström[1]) nicht ganz

---

[1]) Silgeström, Vorläufige Versuche zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen den Dichtigkeits- und Elasticitätsveränderungen der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre. Pogg. Ann. Bd. 151, S. 451 bis 482 und 573 bis 603.

im Einklange. Mendelejeff[1]) glaubt jedoch, dass zwischen 760 mm und 100 mm auch von diesem ein gleiches Resultat gefunden worden sei, dass aber für noch niedrigere Drucke die Beobachtungsmethode von Silgeström nicht im Stande sei genügend zuverlässige Resultate zu ergeben.

Die Schwierigkeiten solcher Versuche sind jedenfalls sehr bedeutend und man wird, bis nicht die vollständigen, endgültigen Beobachtungsreihen veröffentlicht sind, davon absehen müssen, von denselben ausgehend, theoretische Betrachtungen anzustellen.

19. Vergleichung des Luftthermometers mit der absoluten Scala; neue Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes.

Man kann auch mit Hülfe der Formeln, die sich aus dem zweiten Hauptsatze ergaben, an eine Vergleichung der Angabe eines Gasthermometers mit der absoluten Temperatur und an eine neue Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme gehen. Es ist dies ein Weg, den Thomson und Joule[2]) und später auch Jochmann[3]) weiter verfolgt haben.

Die Formel:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R \qquad 106)$$

wird noch immer im Stande sein, das Ausdehnungsgesetz der in der Natur wirklich vorkommenden Gase zu repräsentiren, sofern man sich nur unter R nicht mehr eine Constante, sondern eine Function der unabhängigen Variabeln denkt.

Da die Abweichungen von dem Verhalten vollkommener Gase bei den sogenannten permanenten Gasen doch nur sehr gering sind, so kann man ohne Fehler annehmen, dass die Grössen $\frac{\partial R}{\partial v}$ und $\frac{\partial R}{\partial t}$ sehr klein sind, so dass Glieder, welche höhere als die ersten Potenzen dieser Ausdrücke enthalten, in der Rechnung vernächlässigt werden können.

Wählt man z. B. p als abhängige Variabele:

$$p = \frac{R \cdot T}{v},$$

---

[1]) Mendelejeff, Ueber Silgeström'e Versuche zur Ermittelung der Dichtigkeitsänderungen verdünnter Gase. Karl's Repertorium Bd. 10, S. 434 bis 439.

[2]) Thomson und Joule, On the thermal effects of fluids in motion, 2. Theil. Phil. Transact. of the R. Soc. of London 1854, Bd. 144, Section V. On an absolute thermometric scale founded on the mechanical action of heat, S. 350 bis 353.

[3]) Jochmann, Beiträge zur Theorie der Gase. Schlömilch, Zeitschrift für Mathematik und Physik, Bd. V, S. 24 bis 39 und 96 bis 131 (1860).

so ist:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial R}{\partial v} \cdot \frac{T}{v} - \frac{R \,.\, T}{v^2},$$

oder:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial R}{\partial v} \cdot \frac{T}{v} - \frac{p}{v}$$

und:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial R}{\partial T} \cdot \frac{T}{v} + \frac{R}{v},$$

oder:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial R}{\partial T} \cdot \frac{T}{v} + \frac{p}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 107)$$

Nun ist aber bekanntlich (man sehe V, A, 7, S. 485, Gl. 32):

$$c_p - c_v = - l \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}}$$

und:

$$l = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Wenn wir hierin obige Werthe einsetzen, so erhalten wir:

$$c_p - c_v = - \frac{\frac{T}{J} \cdot \left(\frac{\partial R}{\partial T} \cdot \frac{T}{v} + \frac{p}{T}\right)^2}{\frac{\partial R}{\partial v} \cdot \frac{T}{v} - \frac{p}{v}};$$

bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung findet man:

$$c_p - c_v = \frac{1}{J} \cdot \left\{R + 2 \,.\, T \cdot \frac{\partial R}{\partial T} + v \cdot \frac{\partial R}{\partial v}\right\} \quad \ldots \quad 108)$$

und:

$$\frac{p \,.\, v}{T} = J \,.\, (c_p - c_v) - 2 \,.\, T \cdot \frac{\partial R}{\partial T} - v \cdot \frac{\partial R}{\partial v} \quad \ldots \quad 109)$$

Hieraus erkennt man ohne Weiteres, dass die Differenz $c_p - c_v$, welche für vollkommene Gase constant war, für Gase, welche vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, variabel ist.

Bezeichnet man die mechanische Energie der Gewichtseinheit einer Substanz in einem gegebenen Zustande mit W, so ist bekanntlich:

$$J \,.\, dQ = dW \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 110)$$

Ist nun v_0 das Volumen der Gewichtseinheit Gas beim Drucke p_0 und der Temperatur t_0, und v' das Volumen bei dem Drucke p' und der Temperatur t', so ist:

$$W(v_0, t_0) - W(v', t')$$

die Abnahme der mechanischen Energie beim Uebergange aus dem ersten in den zweiten Zustand.

Bei den Joule- und Thomson'schen Versuchen wird dem Gase beim Ausströmen weder Wärme zugeführt noch entzogen, mithin ist:

$$W(v_0, t_0) - W(v', t') = p' \, . \, v' - p_0 \, . \, v_0.$$

Da nun aber (man sehe S. 543):

$$t' - t_0 = \gamma = -\theta$$

eine sehr kleine Grösse ist, so kann man auch setzen:

$$W(v', t') = W(v', t_0) + (t' - t_0) \, . \, \frac{\partial W}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 111)$$

Da nun aber:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = J \cdot \frac{\partial Q}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 112)$$

und da hier v die andere unabhängige Variabele neben t ist, so ist:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = J \, . \, c_v.$$

Demnach ist, da:

$$t' - t_0 = -\theta,$$

$$W(v_0, t_0) - W(v', t_0) = -J \, . \, c_v \, . \, \theta - (p_0 \, . \, v_0 - p' \, . \, v')\text{[1]}. \quad 113)$$

eine Formel, welche von 101) nur scheinbar verschieden ist.

Nun ist aber:

$$-\theta = \delta \, . \left(\frac{p'}{p_0} - 1\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 114)$$

mithin kann man nach dieser Formel diese Differenz berechnen.

Nach den früher von uns citirten Versuchen (III, B. 9, S. 260 bis 261) ist:

für Luft bei

17° C. $\delta = 0{,}260$
91,6° C. $\delta = 0{,}206$

für Kohlensäure bei

12,8° C. $\delta = 1{,}225$
19,1° C. $\delta = 1{,}164$
91,5° C. $\delta = 0{,}704$

Ebenso ist aus den Versuchen von Röntgen (respective Kundt) die Grösse c_v für Luft und Kohlensäure genügend bekannt.

Für den Vergleich der absoluten Temperatur mit der Angabe eines Gasthermometers bei constantem Volumen bestimmt man zunächst aus 113):

---

[1]) Man sehe Thomson in Phil. Mag., 4. Serie, Bd. 9, S. 530.

$$\frac{\partial W}{\partial v'} = J \cdot c_v \cdot \frac{\partial \theta}{\partial v'} - \frac{\partial (p' \cdot v')}{\partial v'} \quad \ldots\ldots \quad 115)$$

Nun ergiebt sich aber durch partielle Differentiation von 114) nach v':

$$-\frac{\partial \theta}{\partial v'} = \frac{\delta}{p_0} \cdot \frac{\partial p'}{\partial v'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 116)$$

Die Gleichungen der Gase können ferner nach Jochmann's [1]) Discussion der Regnault'schen Messungen in der Form:

$$p' = P \cdot \left\{ a \cdot \left(\frac{V}{v'}\right) + b \cdot \left(\frac{V}{v'}\right)^2 + c \cdot \left(\frac{V}{v'}\right)^3 + \left[l \cdot \left(\frac{V}{v'}\right) + m \cdot \left(\frac{V}{v'}\right)^2 + n \cdot \left(\frac{V}{v'}\right)^3 \right] \cdot t' \right\} \quad \ldots \quad 117)$$

geschrieben werden, worin a, b, c, l, m, n empirisch bestimmte Constanten sind.

Wenn man diese Gleichung noch nach v' differentiirt und dann $v' = V$ setzt, erhält man, da:

$$t' = t_0 - \theta \text{ und } - \theta = \delta \cdot \left(\frac{p'}{p_0} - 1\right)$$

ist:

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial v'}\right)_{v'=V} = -\frac{P}{V} \cdot \left[a + 2b + 3c + (l + 2m + 3n) \cdot t' - V \cdot (l + m + n) \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial v'}\right)_{v'=V} \right].$$

Setzt man dies in 116) ein, rechnet aus und vernachlässigt Glieder höherer Ordnung, so ergiebt sich:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial v'}\right)_{v'=V} = \frac{\delta}{V} \cdot [a + 2b + 3c + (l + 2m + 3n) \cdot (t_0 - \theta)] \quad 118)$$

Ebenso ergiebt sich durch Differentiation von der mit v' multiplicirten Gleichung 117):

$$\left(\frac{\partial (p' \cdot v')}{\partial v'}\right)_{v'=V} = P \cdot \left[-b - 2c - (m + 2n) \cdot (t_0 - \theta) - V \cdot (l + m + n) \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial v'}\right)_{v'=V} \right] \quad \ldots\ldots \quad 119)$$

Setzt man die Werthe 118) und 119) in 115) ein, so ergiebt sich schliesslich mit genügender Annäherung:

$$\frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right)_{v=V} = \left(\frac{J \cdot c_v}{P \cdot V} + l + m\right) \cdot [a + 2b + (l + 2m) \cdot t_0] \cdot \delta + [b + 2c + (m + 2n) \cdot t_0] \quad \ldots\ldots \quad 120)$$

Nach den Jochmann'schen Erörterungen der Regnault'schen Arbeiten ist:

---

[1]) Man sehe die Anmerkung auf Seite 541.

	für Luft	für Kohlensäure
$a =$	1,0009209	1,0065475
$b =$	— 0,00003243	— 0,0065806
$c =$	0,00001154	0,0000331
$l =$	0,00365676	0,0036628
$m =$	0,00000821	0,00002303
$n =$	0,00000003	— 0,00000018;

ferner ist mit Rücksicht auf Röntgen's Werth von c_v:

$$\frac{J \cdot c_v}{P \cdot V} = 0,008827 \qquad \frac{J \cdot c_v}{P \cdot V} = 0,012079 + 0,00001854 \cdot t$$ [1]).

Hieraus ergiebt sich:

für Luft:

$$t = 17,0^0 \quad \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right) = 0,003584$$

$$t = 91,6^0 \quad \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right) = 0,004183$$

für Kohlensäure:

$$t = 12,8^0 \quad \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right) = 0,014135$$

$$t = 19,1^0 \quad \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right) = 0,013818$$

$$t = 91,5^0 \quad \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right) = 0,011742$$

Es ist $\frac{\partial W}{\partial v}$ nach der Definition von W und den bekannten Sätzen:

$$\frac{\partial W}{\partial v} = J \cdot l - p$$

und nach der Thomson'schen Gleichung 18) (S. 475):

$$J \cdot l = T \cdot \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Mithin:

$$\frac{\partial W}{\partial v} = T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} - p, \qquad 121)$$

oder auch:

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} \cdot T \cdot \frac{\partial t}{\partial T} = \frac{p}{P} + \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial v} \qquad 122)$$

Nun erhält man aber ferner:

[1]) Hierbei ist nach Regnault's Beobachtungen über die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Kohlensäure von der Temperatur:

$$c_p = 0,1870 + 0,000287 \cdot t - 0,00000012 \cdot t^2$$

gesetzt.

	für Luft	für Kohlensäure
$\frac{p}{P} =$	$1 + 0{,}0036650 \,.\, t$	$1 + 0{,}0036856 \,.\, t$
$\frac{1}{P} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} =$	$0{,}0036650$	$0{,}0036856$

Es ergiebt sich hieraus, dass:

für Luft:

		nach Formel 123)
$t = 17{,}0$	$T \,.\, \frac{\partial t}{\partial T} = 290{,}83$	$290{,}85$
$t = 91{,}6$	$T \,.\, \frac{\partial t}{\partial T} = 365{,}59$	$365{,}57.$

Dies lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$T = \alpha + \beta \,.\, t + \gamma \,.\, t^2,$$

in welcher man, wenn man gleichzeitig auf die nach der Definition der Temperaturscala gültige Bedingung:

$$T_{t\,=\,100} - T_{t\,=\,0} = 100$$

Rücksicht nimmt, erhält:

$$\frac{1 - \beta}{100} = \gamma,$$

und somit:

$$T = 273{,}89 + 1{,}00026 \,.\, t - 0{,}0000026 \,.\, t^2 \quad . \; . \; . \quad 123)$$

Hieraus berechnet man:

Abweichungen der Angaben der Luftthermometer von der absoluten Temperatur.

t	Luftthermometer mit constantem Volumen.		Luftthermometer mit constantem Drucke [1]).
	$T - 273{,}89$	$t - (T - 273{,}89)$	
0	0,0000	0,0000	0,0000
10	10,0023	— 0,0023	10,0097
20	20,0042	— 0,0042	20,0169
30	30,0055	— 0,0055	30,0217
40	40,0062	— 0,0062	40,0240
50	50,0065	— 0,0065	50,0245
60	60,0062	— 0,0062	60,0228
70	70,0035	— 0,0055	70,0196
80	80,0042	— 0,0042	80,0147
90	90,0023	— 0,0023	90,0081
100	100,0000	— 0,0000	100,0000

[1]) Berechnet nach der Formel: $100 \cdot \frac{v_{T\,-\,273{,}89} - V}{v_{100} - V}$.

Man findet

für Kohlensäure:

		nach der Formel 124)
$t = 12{,}8$	$T \cdot \frac{\partial t}{\partial T} = 287{,}96$	287,98
$t = 19{,}1$	$T \cdot \frac{\partial t}{\partial T} = 294{,}18$	294,22
$t = 91{,}5$	$T \cdot \frac{\partial t}{\partial T} = 366{,}01$	365,98

Diese Werthe können mit Rücksicht auf den Umstand, dass:

$$T_{t=100} - T_{t=0} = 100$$

sein soll, durch die Formel:

$$T = 274{,}90 + 0{,}9986 \,.\, t + 0{,}000014 \,.\, t^2 \quad . \; . \; . \quad 124)$$

dargestellt werden.

Hiermit erhält man:

Die Abweichung eines Kohlensäurethermometers von der absoluten Scala.

t	$T - 274{,}90$	Thermometer mit constantem Volumen.	
		$t - (T - 274{,}90)$	Abweichung nach Thomson.
0	0	0	0
10	9,987	+ 0,013	
20	19,978	+ 0,022	+ 0,030
30	29,971	+ 0,029	
40	39,968	+ 0,032	+ 0,040
50	49,965	+ 0,035	
60	59,968	+ 0,032	+ 0,037
70	69,971	+ 0,029	
80	79,978	+ 0,021	+ 0,023
90	89,987	+ 0,013	
100	100	0	0,000

Man erkennt, dass die Abweichungen des Luft- und des Kohlensäurethermometers von einem Thermometer, welches mit einem vollkommenen Gase gefüllt wäre, so gering sind, dass man dieselben für die meisten praktischen Fälle ganz vernachlässigen kann. Auch die Uebereinstimmung unserer Zahlen mit den Rechnungsresultaten von Thomson und Joule ist vollkommen befriedigend.

Diese Betrachtungen können auch noch dazu dienen, um aus Gleichung 109) die Grösse J abzuleiten.

Wenn man von der Gleichung 117):

$$\frac{p \,.\, v}{P \,.\, V} = a + b \cdot \frac{V}{v} + c \cdot \frac{V^2}{v^2} + \left[l + m \cdot \frac{V}{v} + n \cdot \frac{V^2}{v^2}\right] \cdot t$$

ausgeht, so kann man in diese die Formel 106):

$$\frac{p \,.\, v}{T} = R$$

substituiren und erhält:

$$\frac{R \,.\, T}{P \,.\, V} = a + b \cdot \frac{V}{v} + c \,.\, \frac{V^2}{v^2} + \left[l + m \cdot \frac{V}{v} + n \cdot \frac{V^2}{v^2}\right] . \, t.$$

Wenn man diese Gleichung nach v differentiirt und dann $v = V$ setzt, ergiebt sich:

$$\frac{T}{P} \cdot \left(\frac{\partial R}{\partial v}\right)_{v = V} = - b - 2c + (- m - 2n) \,.\, t.$$

Nun ist aber nach Gleichung 121):

$$\frac{\partial W}{\partial v} = T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} - p,$$

und, wenn man berücksichtigt, dass (man sehe Gleichung 107), S. 549):

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial R}{\partial T} \cdot \frac{T}{v} + \frac{p}{T},$$

so ergiebt sich:

$$\frac{T^2}{P \,.\, V} \cdot \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_{v = V} = \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right)_{v = V}.$$

Diese Werthe kann man aber in Gleichung 109) substituiren. Dieselbe lautet nämlich nach beiderseitiger Division durch $P \,.\, V$:

$$\frac{p \,.\, v}{P \,.\, V} = \frac{J \,.\, (c_p - c_v)}{P \,.\, V} \cdot T - 2 \cdot \frac{T^2}{P \,.\, V} \cdot \frac{\partial R}{\partial T} - \frac{v \,.\, T}{P \,.\, V} \cdot \frac{\partial R}{\partial v}.$$

Setzt man hierin $v = V$, so erhält man:

$$\frac{p}{P} = \frac{J \,.\, (c_p - c_v) \,.\, T}{P \,.\, V} - 2 \, \frac{T^2}{P \,.\, V} \cdot \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_{v = V} - \frac{T}{P} \cdot \left(\frac{\partial R}{\partial v}\right)_{v = V}.$$

Hierin kann man nun die oben gefundenen Werthe einsetzen, dann ergiebt sich:

$$\frac{p}{P} = \frac{J \,.\, (c_p - c_v) \,.\, T}{P \,.\, V} - \frac{2}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right)_{v = V} + b + 2c + (m + 2n) .\, t,$$

und damit schliesslich:

$$J = \frac{P \,.\, V}{(c_p - c_v) .\, T} \cdot \left\{\frac{p}{P} + \frac{2}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right)_{v = V} - b - 2c - (m + 2n) .\, t\right\}. \quad 125)$$

Daraus ergiebt sich, da für Luft und für $t = 17$:

$$\frac{p}{P} = 1 + 0{,}00365 \,.\, t = 1{,}062205 \text{ (man sehe S. 553)}$$

$$\frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right)_{v = V} = 0{,}003584 \text{ (man sehe S. 552)}$$

$$\left.\begin{array}{ll} b = -\,0{,}00003243 & m = 0{,}00000821 \\ c = \quad 0{,}00001154 & n = 0{,}00000003 \end{array}\right\} \text{(man sehe S. 552)}$$

$$T_{t=17} = 290{,}89 \text{ (nach Formel 123)}$$

$$c_p = 0{,}2375 \text{ (Regnault)} \quad c_v = 0{,}1690 \text{ (Röntgen)}$$

ist:

$$J = 429{,}6 \text{ Kg.}$$

Dies stimmt zwar nicht sonderlich mit dem früher von uns angenommenen Werthe 425, den wir aus den Joule'schen[1]) Versuchen abgeleitet haben, dafür aber liegt unsere Zahl ziemlich in der Mitte zwischen dem Joule'schen Werthe und den Ergebnissen der neueren Arbeiten von Hirn[2]), Tresca und Laboulaye[3]) und Violle[4]), welche J zu 430, 433 respective 435 bestimmt haben.

Für Kohlensäure ergiebt sich mit Rücksicht darauf, dass:

$$\begin{array}{ll} b = -\,0{,}0065806 & m = \quad 0{,}00002303 \\ c = \quad 0{,}0000331 & n = -\,0{,}00000018 \end{array}$$

und für $t = 19{,}1^0$ C.:

$$\frac{p}{P} = 1 + 0{,}0036856 \,.\, t = 1{,}071295$$

$$\frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial W}{\partial v}\right)_{v = V} = 0{,}013818$$

$$T_{t=19,1} = 293{,}98$$

$$c_p = 0{,}1926 \text{ (Regnault)} \quad c_v = 0{,}1475 \text{ (Röntgen)}$$

$$J = 436{,}6.$$

Dieser Werth würde sich den neueren Bestimmungen noch besser anschliessen; es ist ihm jedoch nicht viel Gewicht beizulegen, da $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$, von dessen Grösse doch der Nenner $c_p - c_v$ wesentlich abhängt, für Kohlensäure kaum in den letzten Einheiten sicher ist.

Ueberhaupt sind die in der Formel 125) in der geschlungenen Klammer auftretenden Glieder so lange von untergeordneter Bedeutung, als man zu den Bestimmungen der specifischen Wärme bei constantem Volumen nicht bessere Methoden gefunden hat.

---

[1]) Man sehe dieses Buch Abschnitt II, A, 9, S. 195.
[2]) Man sehe S. 196.
[3]) Comptes rendus Bd 58, S. 358 (1864).
[4]) Violle, Sur l'équivalent mécanique de la chaleur. Ann. de Chim. et de Phys. Serie 4, Bd. 21, S. 64 bis 97.

B. Aenderungen des Aggregatzustandes.

1. Die scheinbaren Unstetigkeiten des Ausdehnungsgesetzes in der Nähe gewisser Punkte.

Bei Untersuchung der Volumenänderungen haben wir natürlicherweise vorausgesetzt, dass das Gesetz, nach welchem sich das Volumen eines Körpers ändert, wenn man Druck und Temperatur desselben ändert, einen stetigen Verlauf habe. Es giebt jedoch Erscheinungen, bei denen diese Stetigkeit nicht mehr stattzufinden scheint. Wir meinen die Aenderungen des Aggregatzustandes der Körper. Von diesen wird gewöhnlich angenommen, dass sie sich plötzlich und unstetig vollziehen. Hiernach scheint es, als ob die Erfahrung zeigte, dass unter gewissen Bedingungen durch eine bei constantem Drucke stattfindende unendlich kleine Temperaturänderung die Dichte, oder was dasselbe ist, das specifische Volumen (d. i. das Volumen der Gewichtseinheit) um einen endlichen Betrag geändert werden könne. Man ist jedoch nicht sicher, ob wirklich solche Unstetigkeiten stattfinden. Betrachtet man für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand alle möglichen Zwischenstufen, welche z. B. bei dem Glase bestehen, das bekanntlich, ehe es flüssig wird, alle Stadien des weichen, zähflüssigen Zustandes durchläuft, und das Eis, welches ganz plötzlich und unvermittelt in Wasser überzugehen scheint, so wird man dazu geführt anzunehmen, dass die Aenderungen des Aggregatzustandes immer in einer stetigen Weise stattfinden und dass bei solchen Substanzen, wie z. B. dem Wasser, diese Zwischenstufen nur viel rascher durchlaufen werden.

Hiernach würde es, um sich mathematisch auszudrücken, in der Oberfläche:

$$\varphi\,(p,\,v,\,t) = 0, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

welche die Gesammtheit der thermischen Eigenthümlichkeiten eines Körpers ausdrückt, keine eigentlich singulären Punkte geben. Was den Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand betrifft, so kann man kaum ein Beispiel für stetigen Uebergang anführen. Die einzigen Beispiele, die man allenfalls anführen könnte, sind die Erscheinungen, welche bei sehr hoher Temperatur und bei sehr hohem Drucke stattfinden, und die zuerst von Caignard de Latour [1]) und später von Drion und Avenarius untersucht worden sind.

---

[1]) Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence

Fig. 83.



Caignard de Latour verwendete ein Glasgefäss von beistehender Form, dessen beide Schenkel in Theile von gleichem Rauminhalte getheilt waren. Die Flüssigkeit wurde (man sehe Fig. 83) in die weitere Röhre AC des kürzeren Schenkels eingebracht und befand sich über einer Quecksilbersäule CD. Der längere Schenkel enthielt in DE trockene atmosphärische Luft, deren Volumen dazu diente, angenähert den Druck zu bestimmen. Die Röhre wurde nunmehr in einem Flüssigkeitsbade stark erwärmt. Alsdann gab es jederzeit einen Moment, in welchem die Flüssigkeitsschicht vollkommen verschwand, und man bemerkte alsdann, dass der gesammte von der Flüssigkeit gelieferte Dampf einen Raum erfüllt, welcher kaum mehr als das Doppelte oder Dreifache des ursprünglich von der Flüssigkeit erfüllten Raumes war. In nachstehender Tabelle sind einige solche Versuche zusammengestellt:

Flüssigkeit.	Temperatur.	Druck.	Verhältniss des Dampfvolumens zum Flüssigkeitsvolumen.
	° C.	Atmosphären	
Aether	200	38	2
Alkohol	259	119	3
Schwefelkohlenstoff .	275	79	2,5
Wasser	362	unbestimmt	4

Drion[1]) hat mit Aufmerksamkeit den Moment beobachtet, in welchem die trennende Fläche zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwand. Man kann die Substanz in diesem Zustande alsdann ebensogut Dampf als Flüssigkeit nennen, denn ihre Eigenschaften sind gleichzeitig von denen des Dampfes und denen der Flüssigkeit verschieden. Drion beschäftigte sich nicht, wie Caignard de Latour, mit Wasser, Aether und Alkohol, sondern er verwendete flüssiges Chloräthyl, flüssige schweflige

de pétrole. Ann. de chim. et de phys., 2. Serie, Bd. XXI, S. 127 und 178 (1822); XXII, S. 140, XXIII (1823).

[1]) Drion, Ann. de chim. et de phys. (1859), 3. Serie, Bd. LVI, S. 5.

Säure und fand 110 und 140 Grad für die Punkte der vollständigen Verdampfung dieser Substanzen. Er erkannte ausserdem, dass selbst vor dieser Grenze der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit grösser war, als der der Luft und dass der Ausdehnungscoefficient somit strebte, dem des Dampfes gleich zu werden.

Ebenso fand später Thilorier[1]), dass die Wärmeausdehnung flüssiger Kohlensäure grösser ist, als die irgend eines gasförmigen Körpers. Auch Natterer's[2]) Versuche, obgleich seine Methode zu experimentiren nicht ganz einwurfsfrei ist, verdienen Beachtung, da er Drucke bis beinahe 2800 Atmosphären angewendet hat.

Eine sehr interessante Untersuchung über diesen Gegenstand hat Andrews an der Kohlensäure angestellt. Er hatte schon früher[3]) bemerkt, dass bei theilweiser Condensation[4]) von Kohlensäure und gleichzeitigem, allmählichem Steigen der Temperatur bis 31,1° C. (88° F.) die Trennungsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Gase immer schwächer wurde, sie verlor ihre Krümmung und verschwand endlich ganz. Der Raum wurde dann eingenommen von einer homogenen Flüssigkeit, welche, wenn man den Druck plötzlich verringerte, oder die Temperatur ein wenig erniedrigte, ein eigenthümliches Ansehen von sich bewegenden oder flatternden Streifen durch die ganze Masse hin annahm. Bei Temperaturen über 31,1° C. konnte eine Condensation der Kohlensäure, also eine Trennung in zwei Schichten von verschiedenem Aggregatzustande, nicht mehr hervorgebracht werden, selbst wenn der Druck bis 300 oder 400 Atmosphären gesteigert wurde. Aehnliche Erscheinungen sind bei salpetriger Säure, schwefliger Säure, Aether, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, kurz bei allen bisher untersuchten Substanzen beobachtet worden. Andrews nennt die Temperatur, über die hinaus eine sichtbare Verflüssigung nicht mehr zu beobachten ist, die kritische Temperatur der Substanz. Für genauere Untersuchungen bediente sich Andrews[5]) eines Apparates, von dem Fig. 84 einen Durchschnitt zeigt. In zwei starken Kupferröhren *A A* und *B B*, welche durch die Verbindungsröhre *a b* mit einander communiciren, sind durch geeignete Flanschen zwei oben capillare und geschlossene, unten weitere und offene Glasröhren *r* und *s* vollkommen dicht befestigt.

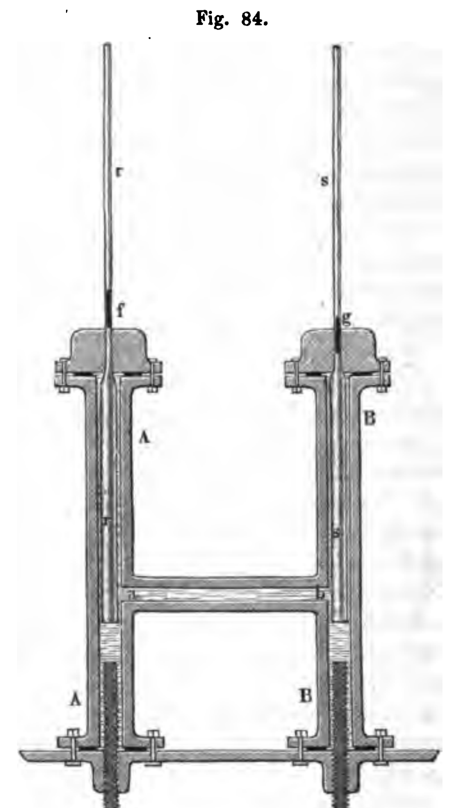
In diesen Haarröhren, deren Volumen an allen Stellen genau ermittelt ist, wird durch die Quecksilberfäden *f* respective *g* in der einen ein bekanntes Luftvolumen, in der anderen ein bekanntes Kohlensäurevolu-

---

[1]) Thilorier, Ann. de chim. et de phys., Serie 2, Bd. 60, S. 427 bis 432.
[2]) Natterer, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 436.
[3]) Miller's Chemical Physics. Edit. III, S. 328, und Pogg. Ann. Erg. Bd. V (1871), S. 65.
[4]) Andrews bedient sich des nicht unpassenden Ausdruckes „Liquefaction“.
[5]) Andrews, Ueber die Continuität der gasigen und flüssigen Zustände der Materie. Philos. Transact., 1869, Theil II, und hieraus in: Pogg. Ann., Ergänzungsbd. V, S. 64 bis 87.

men abgeschlossen. Der freie Raum in den Messingröhren wird durch Wasser ausgefüllt, welches zur Herstellung des Druckes dient. Die Compression geschieht alsdann durch das Einschrauben der Stahlschrauben *h* oder *i*. Welche von beiden Schrauben man benutzt, ist gleich-

Fig. 84.



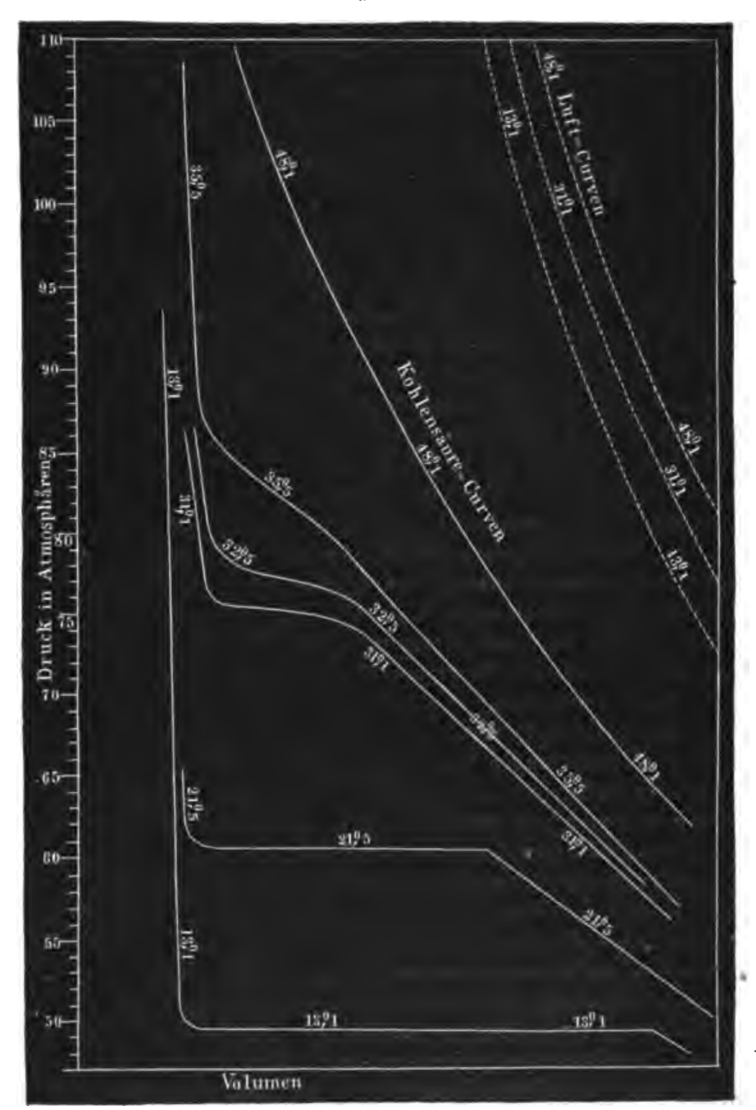
gültig, da durch die Vermittelung der communicirenden Röhre *a b* der Druck immer in beiden Gefässen gleich erhalten wird. Das mit Luft gefüllte Rohr dient lediglich dazu, um den herrschenden Druck aus der Verminderung des Luftvolumens ermitteln zu können[1]). Meistentheils waren die Apparate noch mit durchsichtigen Wassergefässen umgeben, um während der Versuche die Temperatur der comprimirten Gase variiren zu können.

---

[1]) Genaueres über die Vorrichtung, Calibrirung der Rohre und Aehnliches sehe man a. a. O. S. 67 u. s. f.

Das beistehende Diagramm (man sehe Fig. 85), in welchem als Abscissen die Volumina, als Ordinaten die Drucke von 47 Atmosphären an

Fig. 85.



aufgetragen sind, stellt den Verlauf der Versuchsreihen bei den Temperaturen von 13,1°, 21,5°, 31,1°, 32,5°, 35,5°, 48,1° dar.

Bei 13,1° C. bemerkt man, dass die Condensation beim Drucke von 49 Atmosphären beginnt. Auch die Curve von 21,5° zeigt noch ein ganz

analoges Verhalten, hier beginnt die Condensation bei 60,6 Atmosphären. Nach der Liquefaction zeigt die Kohlensäure noch eine beträchtlich grössere Compressibilität als andere Flüssigkeiten, was ganz mit den Thilorier'schen Erfahrungen im Einklange ist. Die nächste Versuchsreihe ist bei 31,1°, d. h. bei der Temperatur angestellt, bei der es nicht mehr möglich ist, mit dem Gesichtssinne einen Unterschied zwischen beiden Aggregatzuständen wahrzunehmen. Anfangs nimmt, wie der Vergleich mit der gestrichelten Compressionscurve der Luft bei 13,1°, 31,1°, 48,1° zeigt, das Volumen der Kohlensäure mit wachsender Compression ziemlich regelmässig, wenn auch etwas rascher wie bei einem Gase ab. Wenn aber der Druck 73 Atmosphären erreicht hat und bis 75 Atmosphären steigt, reducirt sich das Volumen rasch auf die Hälfte. Die Abnahme ist jedoch nicht plötzlich, wie bei Bildung von Flüssigkeit, sondern es ist eine stetige Druckzunahme nöthig, um diese Volumenverminderung durchzuführen. Bei den Curven für 32,5° und 35,5° ist dieses Abfallen wenig mehr bemerkbar und bei 48,1 vollkommen verschwunden. Diese Curve zeigt einen ganz normalen Verlauf, der sich dem eines Gases, welches dem Mariotte'schen Gesetze folgt, ungemein nähert.

Mit Recht schlägt auf Grund dieser Thatsachen Andrews vor, die Unterscheidung zwischen Gas und Dampf entweder ganz fallen zu lassen, oder eine Substanz, welche über ihre kritische Temperatur erhitzt ist, ein Gas zu nennen, dagegen bei Temperaturen, welche tiefer liegen, sie in elastisch-flüssigem Zustande mit dem Namen Dampf zu bezeichnen. Kohlensäure ist demnach unter 31,1° ein Dampf, darüber ein Gas [1]).

Man erkennt aus diesen Untersuchungen, dass Gas- und Flüssigkeitszustand nur von einander entfernte Stufen eines und desselben Zustandes sind, die durch einen stetigen Zusammenhang mit einander in Verbindung stehen. Der gasige und flüssige Zustand können durch eine Reihe continuirlicher Veränderungen in einander übergeführt werden.

Auch bezüglich des Ueberganges aus dem festen in den flüssigen Zustand neigte man sich früher und bisher immer der Ansicht zu, dass chemisch reine Substanzen, welche auch nicht als Mischungen verschiedener allotropischer Zustände desselben Körpers angesehen werden können, sich im Allgemeinen wie das Wasser verhielten, und dass die Uebergangszustände davon herrührten, dass einzelne Bestandtheile von Gemengen chemisch oder allotropisch verschiedener Substanzen bereits flüssig würden, wenn die übrigen noch fest blieben. Ein solches Gemenge flüssiger und fester Theilchen würde allerdings ein breiartiges, zähflüssiges Gefüge zeigen, welches alle möglichen Zwischenstufen zwischen festem und flüssigem Zustande durchlaufen könnte. Zumal beim Glase könnte man, ohne mit den chemischen Thatsachen in Widerspruch zu gerathen, annehmen, dass dasselbe aus sehr verschiedenen Silicaten bestehe, welche wesentlich verschiedene Schmelzpunkte besitzen.

---

[1]) Man sehe auch die Arbeit von Avenarius. Pogg. Ann. Bd. 151, S. 303 bis 315.

Nachdem aber die unzweifelhafte Continuität der nicht minder verschiedenen gasigen und flüssigen Aggregatzustände erkannt worden ist, wird man nicht geneigt sein, eine Discontinuität für den Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand zuzugeben. Versuche in dieser Richtung liegen jedoch nicht vor, wenn man nicht die Beobachtungen der Gebrüder Thomson über den Einfluss des Druckes auf den Erstarrungspunkt als einen kleinen Anfang in dieser Hinsicht ansehen will.

Wie dem aber auch sein möge, man muss jedenfalls zugeben, dass es vom praktischen Gesichtspunkte ziemlich gleichgültig ist, ob es sich hier um eine Discontinuität oder um eine sehr rasche Aenderung in dem Zustande der Körper an gewissen Punkten handelt; jedenfalls sind die früher angestellten Betrachtungen über die Differentialgleichungen, welche wir abgeleitet haben, auf diese kritischen Stellen nicht ohne Weiteres anwendbar. Es ist mithin nothwendig, dass man untersucht, in welcher Weise sich die Differentialgleichungen in der Nähe dieser merkwürdigen Stelle im Verlaufe des Ausdehnungsgesetzes ändern.

Zunächst untersuchen wir den Uebergang einer Flüssigkeit in Dampf und umgekehrt.

2. Der Verdampfungsvorgang und der Siedeverzug.

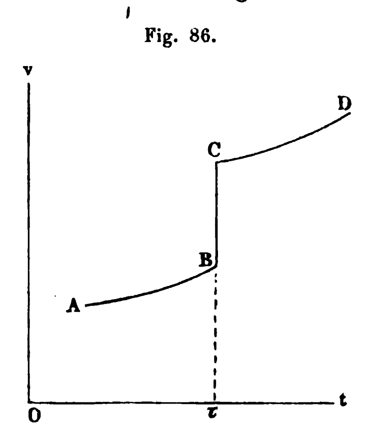
Wenn die Temperatur eines Dampfes constant erhalten wird und man lässt den Druck desselben allmählich zunehmen, so gelangt man allmählich zu einem Punkte, in welchem ein unendlich kleiner weiterer Zuwachs des Druckes den Dampf in den flüssigen Zustand überführt. Es giebt mithin für eine bestimmte Temperatur einen Druck, den man nicht überschreiten kann, ohne eine Aenderung des Aggregatzustandes herbeizuführen. Diese Grenze des Druckes heisst die „Maximalspannung des Dampfes“. Dieselbe ist, wie die Erfahrung zeigt, eine bestimmte Function der Temperatur. Umgekehrt nimmt man gewöhnlich an, dass, wenn eine Flüssigkeit bei constantem Drucke allmählich erhitzt wird, man zu einer Temperatur gelangt, bei der für ein unendlich kleines weiteres Wachsthum der Temperatur die Flüssigkeit nothwendiger Weise vollkommen in Dampf verwandelt wird. Diese charakteristische Temperatur heisst die Siedetemperatur der Substanz bei dem gegebenen Drucke. Diese übliche Art, die Erscheinungen anzusehen, lässt sich sehr einfach mit Hülfe der Oberfläche:

$$\varphi\,(p, v, t) = 0 \qquad 1)$$

geometrisch darstellen. Legt man nämlich durch diese Oberfläche eine Schnittebene senkrecht zur Axe des Druckes, so zeigt dieser Schnitt (man sehe Fig. 86 a. f. S.), dass das Volumen der Gewichtseinheit bei dem Siedepunkte τ eine plötzliche Zunahme zeigt, so dass die Curve, welche

die Ausdehnung bei constantem Drucke darstellt, eine Unstetigkeit [1]) besitzt; man nennt diejenige Wärmemenge, welche während dieser eigenthümlichen Zustandsänderung der Gewichtseinheit des Körpers zugeführt werden kann, ohne eine Temperaturänderung hervorzubringen, die „latente Wärme der Verdampfung“ des betreffenden Körpers oder die „Verdampfungswärme“ der Substanz. Diese latente Wärme ist lediglich eine Function der Temperatur, oder, was dasselbe ist, lediglich des Druckes.

Fig. 86.



Diese erste und einfachste Darstellung der Erscheinungen muss jedoch nothwendiger Weise durch die Versuche eine Aenderung erfahren, welche gezeigt haben, dass unter Umständen eine Flüssigkeit auch über ihren normalen Siedepunkt erhitzt werden kann, ohne ihren Aggregatzustand zu ändern.

Zuerst hat wohl Gay-Lussac [2]) die Aufmerksamkeit der Physiker auf diese Störungserscheinungen, welche die Beschaffenheit der Gefässwandungen auf die Siedetemperatur hervorbringt, hingelenkt.

Später hat Marcet [3]) in Genf gezeigt, dass diese Abweichungen 5 und 6 Grad erreichen können, wenn man Wasser in Glasgefässen erhitzt, die zuvor mit Schwefelsäure ausgewaschen und sorgfältig getrocknet worden sind.

Diese Reinigung bewirkt eine innige Berührung der Flüssigkeit mit den Gefässwandungen, so dass die Gefässwandungen an allen Stellen von der Flüssigkeit benetzt und die an den Wandungen haftenden Gasbläschen vollkommen von der Flüssigkeit aufgelöst werden. In einem gewöhnlichen Glasgefässe ist es unmöglich, dass die Flüssigkeit das Glas vollkommen benetzt, mindestens ist aber die Adhäsion nicht an allen

---

[1]) In Wirklichkeit ist diese Unstetigkeit wahrscheinlich nicht ganz so vollkommen, als man gewöhnlich voraussetzt, und wahrscheinlich besitzt die Ausdehnungscurve bei constantem Drucke nicht, wie man gewöhnlich annimmt, beim Siedepunkte τ zwischen den Bögen AB und CD ein geradliniges Stück von endlicher Grösse, sondern es besteht nur in der Nähe der Punkte B und C, wie bei der Kohlensäure, ein Inflexionspunkt.

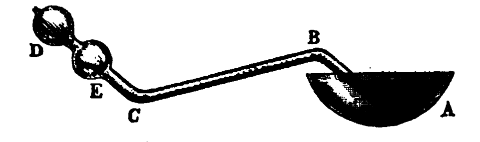
[2]) Gay-Lussac, Ann. de chim. et de phys. (1818), 2. Serie, Bd. VII, S. 307. Noch früher scheint Achard diese Thatsachen bemerkt zu haben. Man sehe: Ann. de chim. et de phys. 1. Serie, Bd. X, S. 49 (1791).

[3]) Marcet, Ann. de chim. et de phys., 3. Serie (1842), Bd. V, S. 449.

Stellen gleich. Man erkennt dies leicht daran, dass, wenn ein Glasstab in Wasser eingetaucht wird, dieser nie gleichmässig vom Wasser benetzt wird. Die Trennungslinie zwischen dem Glasstabe und der Flüssigkeitsoberfläche zeigt vielmehr durchgängig eine unregelmässige Gestalt. Dies findet in noch stärkerem Grade statt, wenn man Metallstäbe eintaucht. Schon Gay-Lussac machte darauf aufmerksam, dass man Flüssigkeiten in Glasgefässen meist nur bei höherer Temperatur zum Kochen bringe, als in Metallgefässen. Man erkennt somit, dass diese Abweichungen oder Siedeverzüge um so grösser sind, je beträchtlicher die Adhäsion einer Flüssigkeit an den Gefässwandungen ist, und besonders je gleichmässiger dieselbe ist. Es ist ausserdem bemerkenswerth, dass, wenn das Kochen längere Zeit hindurch fortgesetzt wird, diese Abweichungen sich nicht vermindern, sondern immer erheblicher werden.

Ein belgischer Physiker, Donny[1]), hat im Jahre 1846 einen sehr bemerkenswerthen Versuch über den Siedeverzug luftfreien Wassers angestellt. Eine Wassermenge, aus der die Luft sorgfältig entfernt worden war, und welche nun unter einem sehr niedrigen Drucke stand, konnte nur bei einer Temperatur, welche wesentlich höher als 100° war, zum Kochen gebracht werden. Donny bediente sich eines zweimal gebogenen und mit zwei Kugelansätzen versehenen Wasserhammers, dessen Gestalt in beistehender Figur ersichtlich ist. Diese Röhre wurde zunächst mit Schwefelsäure sorgfältig ausgewaschen, dann füllte man dieselbe mit Wasser und setzte das Kochen so lange fort, bis es schwierig wurde dasselbe noch länger fortzusetzen. Dieses Aufhören des Kochens ist der beste Beweis, dass die Luft vollständig ausgetrieben ist. Alsdann schloss man das Gefäss über der Glasblaselampe. Das Ende der Röhre wurde in eine concentrirte Salzlösung eingetaucht, die man allmälig erhitzte. In den kugelförmigen Erweiterungen (man sehe Fig. 87) befand sich nur

Fig. 87.



Wasserdampf, dessen Spannung der ziemlich niedrigen Temperatur des Laboratoriums entsprach, der Druck desselben war somit sehr gering. Hätte nun ein normales Sieden stattgefunden, so würde das Kochen eingetreten sein, sowie die Temperatur des Bades die des Laboratoriums um einen geringen Betrag überschritten hätte. Statt dessen musste man jedoch die Temperatur auf 120 oder 130° erhöhen, um das Kochen ein-

[1]) Ann. de chim. et de phys., 3. Serie, Bd. XVI, S. 167.

zuleiten. Meistentheils begann dasselbe mit der Bildung von 2 oder 3 grossen Dampfblasen, welche die ganze Flüssigkeitsmasse in die Kugelansätze schleuderten. Obgleich diese Kugel dazu bestimmt war, die Flüssigkeit in solchen Fällen aufzunehmen und den Stoss zu vermindern, wurde doch meist der Wasserhammer durch den Anprall der Flüssigkeit zertrümmert. Man erkennt also, dass das Wasser unter geeigneten Umständen auch auf eine weit höhere Temperatur als seinen Siedepunkt erhitzt werden kann, ohne dass ein Kochen eintritt.

Krebs[1]) hat luftfreies Wasser in sorgfältig gereinigten Gefässen, bei langsamem Erwärmen sogar bis auf 198° C. erhitzen können, ohne dass das Wasser zum Sieden kam; es verdunstete nur rasch von der Oberfläche bis auf den letzten Tropfen.

Die ausführlichsten Versuche über die Erscheinung des Siedeverzuges hat Dufour[2]) angestellt, und zwar bediente er sich einer bequemeren Methode als Donny.

Bereitet man ein Gemenge von zwei Flüssigkeiten, die sich mit einer dritten nicht mengen, so dass das specifische Gewicht des Gemisches gleich dem der dritten Flüssigkeit wird, so kann man die Plateau'schen Versuche wiederholen. Bringt man eine kleine Menge dieser dritten Flüssigkeit in das Innere des Gemisches, so bildet dieselbe einen kugelrunden Tropfen, welcher zwar in Folge innerer Strömungen nicht vollkommen in Ruhe ist, der aber doch sehr lange Zeit hindurch in der Flüssigkeit schweben bleibt, ohne auf den Boden zu fallen, an die Oberfläche hinaufzusteigen oder die Wände zu berühren.

Das Gemisch, welches diese kleine Flüssigkeitskugel schwebend erhält, darf nicht sehr flüchtig sein, damit man ohne Schwierigkeit seine Temperatur erhöhen kann. Auf diese Weise ist es möglich, den Einfluss einer Temperaturerhöhung auf eine flüssige Kugel zu untersuchen, welche weder die Wände noch die Atmosphäre berührt.

Man bemerkt, dass die Siedetemperatur der Tropfen wesentlich höher liegt, als die einer freien Flüssigkeitsoberfläche, und zwar ist der Siedeverzug um so beträchtlicher, je kleiner die Tropfen sind. In einem Gemische von Leinöl und Nelkenöl bleibt destillirtes Wasser noch bei 140° flüssig; es ist sogar bei sehr sorgfältigem Erwärmen eine Temperatur von 178° erreicht worden, ohne dass eine Dampfentwickelung eingetreten wäre. Wenn diese Wasserblasen aber bei so hohen Temperaturen dann zu kochen anfangen, so geschieht dies ganz plötzlich und stürmisch, die gesammte Masse geht dann plötzlich in Dampf über. Berührt man einen solchen Tropfen mit einem rauhen Körper, zumal einem nicht ausgeglühten Metallstabe, so geräth er sofort ins Kochen. Chloroform, welches eigentlich bei 60,5° siedet, konnte in einer wässerigen Lö-

---

[1]) Krebs, Versuche über Siedeverzüge. Pogg. Ann. Bd. 136, S. 144.

[2]) Dufour, Sur la surfusion et les retards de l'ébullition. Archive de Genève Bd. 19, S. 346 und Ann. de chim. et de phys., Serie 2, Bd. 68, S. 370.

sung von Chlorzink von gleicher Dichte auf 98 Grad erwärmt werden, ohne dass eine Verdampfung eintrat. Die flüssige schweflige Säure blieb in Schwefelsäure bei + 8° noch flüssig, während bekanntlich ihr Siedepunkt eigentlich bei — 10° liegt. In allen den hier angeführten Beispielen hat die Verdampfung, wenn sie schliesslich eintritt, immer den Charakter des Plötzlichen; sie wird durch eine Erschütterung, eine Berührung mit der Wand, ein einfallendes Staubkörnchen, am besten aber durch eine eingebrachte Gasblase eingeleitet, jedoch scheint diese Art von Sieden niemals genau bei einer bestimmten Temperatur stattzufinden [1]).

3. Schärfere Definition der Erscheinung des Siedens. Latente Wärme der Verdampfung.

Die Gesammtheit der oben mitgetheilten Thatsachen lässt erkennen, dass man die Erscheinung des Siedens in einer von der zuerst angeführten wesentlich verschiedenen Weise auffassen muss. Man erkennt, dass es über den Siedepunkt hinaus ein beträchtliches Temperaturintervall giebt, innerhalb dessen ein Körper sowohl im Dampfzustande, als in dem der Flüssigkeit bestehen kann. Strenger ausgedrückt, würde man sagen, wenn ein Körper einem bestimmten Drucke ausgesetzt ist, so giebt es ein beträchtliches Temperaturintervall, innerhalb dessen der Körper sowohl in dem einen als dem anderen Aggregatzustande bestehen kann; es wird aber um so schwieriger die betreffende Substanz in flüssigem Zustande zu erhalten, je mehr die Temperatur steigt.

Der Gaszustand ist erst von der Temperatur an möglich, für welche die Spannung der Dampfblasen, welche sich im Innern der Flüssigkeit zu bilden streben, mindestens gleich dem Drucke ist, unter dem sie stehen, d. h. erst von der Temperatur an ist ein Sieden möglich, für welche die elastische Kraft des Dampfes mindestens gleich dem äusseren Drucke ist; von diesem Augenblicke an aber ist, wenn auch beide Aggregatzustände möglich sind, der Dampfzustand der stabilere.

So ist z. bei einem Drucke von 0,76 m Quecksilbersäule für Wasser über 100° der Dampfzustand stabiler als der flüssige Aggregatzustand, denn um gebildeten Dampf bei diesem Drucke in den flüssigen Zustand zurückzuführen, giebt es kein anderes Mittel, als die Temperatur unter 100° zu erniedrigen. Ist die Flüssigkeit über 100° erwärmt, so genügt eine geringe Verschiebung der Moleküle, sei es durch Bewegung der Flüssigkeit, oder durch Berührung mit hineinfallendem Staube, um sofort die Dampfbildung herbeizuführen. Könnte man die Temperatur mehr

[1]) Man sehe hierüber auch die Arbeit von Schröder: Untersuchungen über die Bedingungen, von welchen die Entwickelung von Gasblasen und Dampfblasen abhängig ist, und über die bei ihrer Bildung wirksamen Kräfte. Pogg. Ann. Bd. 137, S. 86 und Pogg. Ann., Ergänzungsbd. V, S. 87 bis 115, und die Abhandlung von Désiré Gernez. Recherches sur l'ébullition. Ann. de chim. et de phys., 5. Serie, Bd. 4, S. 335 bis 401.

und mehr steigern, ohne dass eine zufällige Störung stattfände, so könnte man, es scheint dies aus den vorher angeführten Thatsachen hervorzugehen, diese Ueberschreitung der Siedetemperatur noch viel weiter treiben, als bei allen Versuchen, welche bisher gelungen sind; schliesslich aber würde man doch zu einer Grenze kommen, in welcher eine plötzliche und fast augenblickliche Verdampfung der ganzen Flüssigkeitsmasse einträte. Das Bestehen eines solchen Grenzwerthes, über den hinaus bei constantem Drucke der flüssige Zustand überhaupt unmöglich ist, kann aus den Versuchen von Cagniard de Latour und Andrews unzweifelhaft erschlossen werden.

Die Erscheinung des Kochens wird also am Richtigsten als eine mit einer gewissen Regelmässigkeit auftretende Zufälligkeit aufgefasst werden. Der normale Zustand einer Flüssigkeit, welche man dadurch, dass sie in eine andere Flüssigkeit eingeschlossen wird, ihrer Verdampfbarkeit beraubt, ist somit der flüssige Zustand, so lange bis die Temperatur schliesslich den im vorhergehenden Paragraphen erwähnten kritischen Punkt überschreitet.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist eine Flüssigkeit immer mit Luft beladen. Wenn man aber eine solche mit Gas belastete Flüssigkeit erhitzt, bilden sich Luftblasen und steigen auf; wenn eine Stelle der Gefässwand mehr als eine andere erwärmt wird, so bildet sich an dieser Stelle eine Luftblase; besteht dieselbe nun längere Zeit, so bildet die Wand dieser Blase gewissermaassen eine freie Oberfläche und es wird von derselben aus fortwährend eine Entwickelung von Dampf stattfinden, der sich mit der in der Blase enthaltenen Luft mengt. Damit diese Blase bestehen bleibt, muss die Summe der elastischen Kräfte der Luft und des Dampfes mit dem Drucke, unter dem die Blase steht, im Gleichgewichte sein. Allmälig wird die Spannung in dieser Blase immer grösser und in Folge davon nimmt auch das Volumen immer mehr zu; allmälig wird die Adhäsion der Blasenwand an der Gefässwand überwunden, die Blase steigt dann auf und das Kochen beginnt. Gewöhnlich theilt sich die Blase, wenn sie die Gefässwand verlässt, in zwei Theile; die eine der beiden Blasen steigt in die Höhe und die andere bedeutend kleinere, welche vorzugsweise von Dampf, nicht aber von ihm allein gebildet wird, besitzt eine so geringe Grösse, dass sie von der Gefässwandung durch Adhäsion noch festgehalten werden kann. Diese Blase wächst allmälig von Neuem und lässt wiederum, wenn sie endlich aufsteigt, einen kleinen Rest zurück, welcher aufs Neue zur Bildung einer Blase Anlass giebt. Auf diese Weise wird dann das Sieden fortgesetzt. Wenn schliesslich aber fast alles Gas ausgetrieben ist, so wird das Kochen immer schwieriger, wie man dies beim Herstellen von Wasserhämmern leicht beobachten kann.

Damit sich Blasen bilden, ist es übrigens nicht einmal nothwendig, dass die Flüssigkeit selbst Luft enthält, es genügt, dass die Wandungen nicht vollständig oder ungleichmässig von der Flüssigkeit benetzt werden;

eine solche Stelle wirkt dann ganz ähnlich, wie eine freie Oberfläche. Wahrscheinlich rührt dies aber davon her, dass stets die Oberflächen fester Körper mit beträchtlichen Mengen adhärirenden Gases bedeckt sind. Hierher gehört ein interessanter Versuch Dufour's, der leicht zu wiederholen ist. Er liess nämlich durch überhitztes Wasser einen galvanischen Strom gehen. Der elektrolytische Process, der sich beim Eintritt des Stromes einleitet, hat den sofortigen Eintritt des Siedens zur Folge. Es ist dies ein recht deutlicher Beweis, wie wesentlich es ist, dass eine Flüssigkeit, welche kochen soll, an einigen Stellen mit einer Gasatmosphäre in Berührung sei. Die Dampfbildung ist an solchen Stellen beträchtlich leichter; es bildet sich in dem Inneren der Gasblasen Dampf; wenn die Blasenbildung aber einmal eingeleitet ist, so wird dadurch die Lagerung der Moleküle so erschüttert, dass das Kochen leicht fortgesetzt werden kann.

Man kann aber leicht die Ursache vermeiden, welche eine plötzliche Bildung von Dampfblasen herbeiführen kann. Das bequemste Mittel ist das, welches Dufour angegeben hat und welches gestattet, den Körper noch bei beträchtlich höheren Temperaturen als die Siedetemperatur in flüssigem Zustande zu erhalten.

In dem Augenblicke, in dem sich aber eine überhitzte Flüssigkeit in Dampf verwandelt, wird eine gewisse Wärmemenge absorbirt. Man muss mithin eine latente Wärme der Verdampfung R annehmen, welche gleichzeitig Function der Temperatur und des Druckes ist; dieselbe besitzt für jede Flüssigkeit bei gegebener Temperatur einen bestimmten Grenzwerth, den man die normale latente Wärme nennen kann.

Die mechanische Wärmetheorie gestattet, zwischen dieser latenten Wärme R und der normalen latenten Wärme r eine Gleichung herzustellen. Diese Gleichung kann übrigens auch aufgestellt werden, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass die Wärme etwas Körperliches und somit Unzerstörbares sei. Auf welche Weise auch eine Flüssigkeit in Dampf verwandelt wird, die äussere Arbeit wird immer die nämliche sein, wenn nur während der ganzen Dauer der Versuche der äussere Druck derselbe bleibt. Diese Bemerkung leitet uns sofort auf die gesuchte Gleichung, wenn wir auf zwei verschiedene Weisen eine gegebene Menge Flüssigkeit aus demselben Zustande beide Mal in Dampf von derselben Temperatur und Spannung überführen.

1. Wenn die Gewichtseinheit Flüssigkeit, welche die Temperatur t besitzt, in gesättigten Dampf von der Temperatur t übergeht, so wird hierbei eine Wärmemenge r_t absorbirt; der gebildete Dampf dehnt sich alsdann bei einem constanten Drucke p, welcher gleich dem des gesättigten Dampfes von der Temperatur t ist, weiter aus, während sich die Temperatur auf $t + \theta$ erhebt. Die während dieses letzten Vorganges absorbirte Wärmemenge q' ist:

$$q' = \int_{t}^{t+\theta} c'_p \,.\, dt,$$

wenn man mit c_p' die specifische Wärme des bei t^0 gesättigten Dampfes bezeichnet.

2. Man kann aber auch auf eine andere Weise zu demselben Resultate gelangen, wenn man zunächst dieselbe Flüssigkeitsmenge bei dem constanten Drucke p von t bis auf $t + \theta$ überhitzt, hierbei wird die Wärmemenge:

$$q = \int_t^{t+\theta} c_p \,.\, dt$$

absorbirt, wobei c_p die specifische Wärme bei constantem Drucke der überhitzten Flüssigkeit bedeutet. Hierauf verwandelt sich die Flüssigkeit bei der Temperatur $t + \theta$ in Dampf vom Drucke p. Wir wollen mit $R_{t+\theta,p}$ die Wärmemenge bezeichnen, welche dieser Zustandsänderung entspricht. Diese Grösse $R_{t+\theta,p}$ ist nichts Anderes, als diese neue latente Wärme, für welche wir schon vorhin den Buchstaben R wählten.

Diese beiden im ersten und zweiten Processe absorbirten Wärmemengen aber müssen nach dem, was wir vorhin bemerkt haben, einander gleich sein, man findet demnach:

$$r_t + \int_t^{t+\theta} c_p' \,.\, dt = \int_t^{t+\theta} c_p \,.\, dt + R_{t+\theta,p} \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

Die normale latente Wärme r_t ist lediglich eine Function der Temperatur oder des Druckes, denn die Siedetemperatur ist bekanntlich lediglich eine Function des Druckes. Die neue latente Wärme R dagegen ist gleichzeitig eine Function der Temperatur und des Druckes, was wir dadurch angedeutet haben, dass wir $R_{t+\theta,p}$ mit zwei Indices geschrieben haben. Wenn der Druck p constant bleibt und die Temperatur $t + \theta$, bei der die Zustandsänderung stattfindet, allmälig bis t abnimmt, so nähert sich die latente Wärme R einem Grenzwerthe. Die vorstehende Gleichung, welche man auch in der Form:

$$R_{t+\theta,p} = r_t - \int_t^{t+\theta} (c'_p - c_p) \,.\, dt$$

schreiben kann, zeigt, da c'_p, die specifische Wärme des Dampfes, immer grösser als c_p, die specifische Wärme der Flüssigkeit, ist, dass diese Grenze, welche wir die normale latente Wärme der Verdampfung genannt haben, das Maximum von R ist. Die latente Wärme der Verdampfung nähert sich diesem Maximum um so mehr, je näher die Temperatur, bei der die Dampfbildung stattfindet, dem Siedepunkte der Flüssigkeit bei dem Drucke p kommt. Sinkt die Temperatur unter den Siedepunkt, so hört die Grösse R auf, eine bestimmte physikalische Bedeutung zu besitzen.

Im Folgenden wollen wir immer voraussetzen, dass die Flüssigkeit sich in Berührung mit ihren Dämpfen befinde; das gestattet lediglich die normale latente Wärme r bei unseren Betrachtungen zu Grunde zu legen.

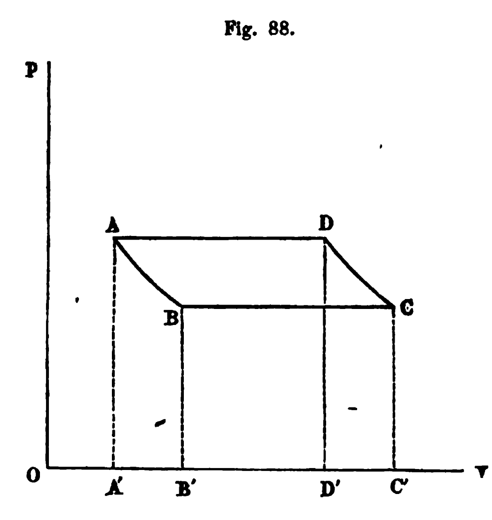
4. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die Verdampfungserscheinungen.

Auch bei den Verdampfungserscheinungen kann man den ersten Hauptsatz auf verschiedene Weisen anwenden. Wir wollen hierbei denjenigen Weg einschlagen, der zuerst von Clausius[1]) angegeben worden ist.

Wir wählen ein Gemisch von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe, welches sich immer im Gleichgewicht befinden soll, das Gesammtgewicht mag gleich einer Gewichtseinheit sein, und lassen das Gemisch eine Reihe von Zustandsänderungen durchlaufen, welche einen Carnot'schen Kreisprocess bilden.

Das Gemenge mag zunächst bei der Temperatur t und der dieser Temperatur entsprechenden Spannung des gesättigten Dampfes das Volumen OA' einnehmen (man sehe Fig. 88). Die Spannung des bei der Temperatur t im Maximum der Dichte befindlichen Dampfes mag f_t sein und soll durch die Ordinate AA' dargestellt werden. Das Gemisch von Dampf und Flüssigkeit bringt man nun in Berührung mit einer genügend ausgiebigen Wärmequelle, deren Temperatur t ist, und lässt dasselbe sich bei dieser Temperatur ausdehnen, bis sich das Volumen zu OD' vergrössert hat. So lange noch Flüssigkeit vorhanden ist, behält bei dieser Volumenänderung bei constanter Temperatur t der Dampf den Druck f_t bekanntlich bei, also wird die Zustandsänderung in unserer Figur durch eine horizontale Gerade AD dargestellt. Hierauf entfernen wir die Wärmequelle und umgeben das Gemisch mit einer für Wärme vollkommen undurchdringlichen Hülle, sorgen also dafür, dass dem Gemische weder Wärme von Aussen zugeführt noch entzogen werden kann. Vermindern wir hierauf den Druck, so wird der schon vor-

Fig. 88.



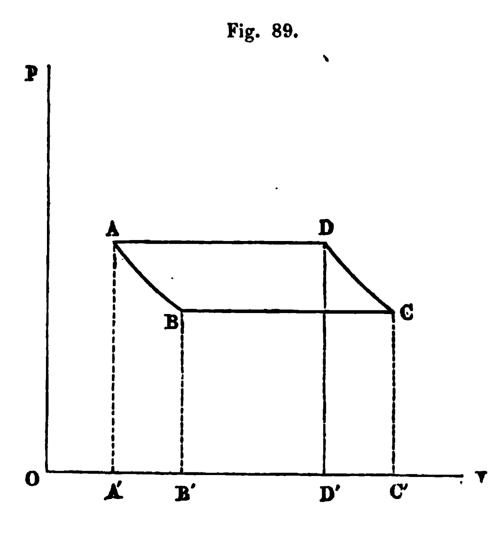
[1]) Clausius, Ueber die bewegende Kraft der Wärme, 1850. Abhandlungen Bd. I, S. 34 u. s. f.

handene Dampf sich ausdehnen und es wird sich abermals neuer Dampf auf Kosten der Flüssigkeit bilden. Das Gesammtvolumen wird alsdann noch zunehmen und gleichzeitig wird sich die Temperatur von t auf $t - \theta$ erniedrigen. Die Curve DC stelle z. B. das Gesetz der Druckänderung dar. Es ist wohl kaum nöthig, hinzuzufügen, dass auf der Curve DC der Druck p immer gleich der gerade herrschenden Spannkraft des gesättigten Dampfes ist.

In einem dritten Abschnitte wird hierauf das Gemisch mit einem Abkühlungsapparate in Verbindung gesetzt, dessen Temperatur constant und gleich $t - \theta$ ist. Hierdurch wird eine Condensation des Dampfes eingeleitet, welche wir so lange fortsetzen, bis das Gemisch ein solches Volumen OB' erlangt hat, dass man durch eine vierte Operation das Gemenge von Dampf und Flüssigkeit ohne Wärmemittheilung wieder in den Anfangszustand zurückführen kann. In dieser vierten und letzten Operation wird das Gemisch wiederum, wie bei der zweiten Zustandsänderung, mit einer für Wärme vollkommen undurchdringlichen Hülle umgeben und der Druck vermehrt. Dies setzt man fort, während sich der den Zustand des Gemenges darstellende Punkt längs der Curve BA bewegt, bis die Temperatur wiederum gleich t geworden ist.

Das krummlinige Viereck $ABCD$ stellt die äussere Arbeit L_e dar, welche von dem Gemische geleistet worden ist, während es den vollkommenen Kreisprocess durchlaufen hat. Die Fläche dieses Vierecks müssen wir nunmehr mit der während dieser Zustandsänderungen absorbirten Wärmemenge Q vergleichen.

Fig. 89.



Um diese Vergleichung wirklich ausführen zu können, setzen wir voraus, dass der von uns betrachtete Kreisprocess in der Richtung des Druckes nur eine unendlich kleine Ausdehnung besitzt, wir nehmen an, dass die in der ersten Zustandsänderung entwickelte Menge von Dampf eine endliche Grösse sei, dass dagegen die in der zweiten Zustandsänderung gebildete Dampfmenge im Vergleich zur ersten verschwindend klein sei. Die Figur $ABCD$ besteht alsdann lediglich aus geraden Linien und wird ein Trapez oder ein Parallelogramm sein. Sie ist ein Trapez, dessen Basen um unendlich kleine Grössen von einander verschieden sind; die Basen selbst

sind endliche Grössen. Die beiden anderen Seiten AB und DC dagegen sind unendlich klein. Die äussere Arbeit L_e ist dann eine unendlich kleine Grösse erster Ordnung.

Wir wollen ferner annehmen, dass im Punkte A das Gemenge von Dampf und Flüssigkeit aus dem Gewichte π Flüssigkeit und einem Gewichte $1 - \pi$ Dampf bestehe. Die in der ersten Zustandsänderung längs $\overline{AD}$ in Dampf verwandelte Flüssigkeitsmenge soll $\Delta\pi$ betragen. Bezeichnen wir nun mit s' das Volumen der Gewichtseinheit von Dampf, welcher sich bei der Temperatur t im Maximum seiner Dichte befindet und mit s das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit bei t^0, so wird $\Delta\pi \,.\, (s' - s)$ die Basis AD des Trapezes sein. Die Höhe des Trapezes ist die Differenz zwischen den beiden Ordinaten $\overline{AA'}$ und $\overline{BB'}$. Diese Ordinaten aber bedeuten die Spannkräfte des gesättigten Dampfes bei t und $t - dt$, wenn man jetzt statt θ lieber dt setzt. Bezeichnet man nun mit f_t die Spannung des gesättigten Dampfes bei der Temperatur t, so wird die Spannung des gesättigten Dampfes bei $t - dt$ gleich f_{t-dt}, oder kürzer gleich $f - \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt$ sein. Die Differenz der Ordinaten $\overline{AA'} - \overline{BB'}$ ist somit gleich $\frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt$. Die äussere Arbeit aber kann, wenn man Grössen, welche unendlich klein zweiter Ordnung sind, vernachlässigt, durch:

$$L_e = \Delta\pi \,.\, (s' - s) \,.\, \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 3)$$

dargestellt werden.

Wir wollen nun den Betrag der absorbirten Wärme Q zu bestimmen suchen. Bezeichnen wir mit r_t oder kurz mit r die latente Wärme der Verdampfung bei der Temperatur t, so ist die in der ersten Zustandsänderung absorbirte Wärmemenge gleich:

$$r \,.\, \Delta\pi.$$

In gleicher Weise würde die beim dritten Vorgange an den Abkühlungsapparat abgegebene Wärmemenge:

$$\left(r + \frac{\partial r}{\partial t} \cdot dt\right) . \,\Delta'\pi$$

sein, wenn man mit $\Delta'\pi$ das Gewicht der Dampfmenge bezeichnet, welche längs CB wieder in den flüssigen Zustand übergegangen ist. $\Delta'\pi$ ist an sich eine endliche Grösse und wird von der ebenfalls endlichen Grösse $\Delta\pi$ um eine unendlich kleine Grösse erster Ordnung verschieden sein. Die zweite und vierte Zustandsänderung längs DC und BA fanden aber statt, ohne dass Wärme aufgenommen oder abgegeben wurde, mithin ist die im Ganzen absorbirte Wärmemenge Q:

$$Q = r \,.\, \Delta\pi - \left(r + \frac{\partial r}{\partial t} \cdot dt\right) . \,\Delta'\pi,$$

oder, wenn man ausrechnet:

$$Q = r \,.\, (\varDelta\varkappa - \varDelta'\varkappa) + \frac{\partial r}{\partial t} \cdot dt \,.\, \varDelta'\varkappa \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Das letzte Glied ist hier eine unendlich kleine Grösse erster Ordnung; setzt man darin statt $\varDelta'\varkappa$ die Grösse $\varDelta\varkappa$, so setzt man eine Grösse ein, welche nur um etwas unendlich Kleines erster Ordnung von $\varDelta'\varkappa$ verschieden ist. Der entstehende Fehler:

$$\frac{\partial r}{\partial t} \cdot dt \,.\, (\varDelta'\varkappa - \varDelta\varkappa)$$

ist also eine Grösse, welche ein Product zweier unendlich kleiner Grössen erster Ordnung, mithin selbst unendlich klein zweiter Ordnung ist, dieselbe darf daher vernachlässigt werden.

Wir erhalten demnach für Q bis auf Grössen zweiter Ordnung genau den Ausdruck:

$$Q = r \,.\, (\varDelta\varkappa - \varDelta'\varkappa) + \frac{\partial r}{\partial t} \cdot dt \,.\, \varDelta\varkappa.$$

Nach dem ersten Hauptsatze muss:

$$J \,.\, Q = L,$$

sein; daraus ergiebt sich:

$$J \,.\, \left\{ r \,.\, (\varDelta\varkappa - \varDelta'\varkappa) + \frac{\partial r}{\partial t} \cdot dt \,.\, \varDelta\varkappa \right\} = \varDelta\varkappa \,.\, (s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt \quad . \quad . \quad 5)$$

Wir müssen nun noch die Grössen $\varDelta\varkappa$ und $\varDelta'\varkappa$ bestimmen.

Zu diesem Zwecke betrachten wir die vierte Zustandsänderung längs BA und nehmen an, dass dieselbe im entgegengesetzten Sinne stattfinde. Dann müssen wir annehmen, dass, wenn sich der den Zustand des Körpers darstellende Punkt im Sinne AB bewegt, eine gewisse Quantität Dampf gebildet werde. Das Gewicht derselben mag $d\varkappa$ sein. Diese Dampfbildung absorbirt eine Wärmemenge gleich: $r \,.\, d\varkappa$. Da aber während dieses Vorganges AB, welcher längs einer adiabatischen Curve stattfindet, weder Wärme von Aussen zu- noch abgeführt wird, so wird diese Wärmemenge $r \,.\, d\varkappa$ durch Abkühlung des Gemisches von Flüssigkeit und Dampf geliefert. Diese Wärmemenge aber lässt sich ohne grosse Schwierigkeit bestimmen, denn durch die Temperatur t ist der Druck f des gesättigten Dampfes jederzeit mit bestimmt.

Bekanntlich ist nun die von der Gewichtseinheit eines Körpers durch eine gleichzeitige Temperatur- und Druckänderung absorbirte oder producirte Wärmemenge $\mathfrak{q}$ (nach I, C. §. 52, S. 181):

$$\mathfrak{q} = c_p \,.\, dt + h \,.\, dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Das Flüssigkeitsgewicht $\varkappa$ steht aber unter einem Drucke f, mithin ist in Gleichung 6):

$$dp = \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt.$$

Für c_p und h sind die entsprechenden Werthe zu setzen, welche bei

der Temperatur t und dem Drucke f für die Flüssigkeit gelten. Demnach giebt das Flüssigkeitsgewicht π eine Wärmemenge q:

$$q = \pi \cdot \left(c_p \,.\, dt + h \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt\right)$$

ab. Bezeichnet man die den Grössen c_p und h entsprechenden Coefficienten beim Dampfe mit c'_p und h', so ist die von dem Gewicht $1 - \pi$ Dampf abgegebene Wärmemenge q':

$$q' = (1 - \pi) \,.\, \left(c'_p \,.\, dt + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt\right).$$

Hieraus folgt:

$$r \,.\, d\pi = \pi \,.\, \left(c_p + h \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right) . \, dt + (1 - \pi) \,.\, \left(c'_p + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right) . \, dt.$$

Betrachten wir ferner die zweite Operation, welche längs DC stattfindet, so wird auch hier eine gewisse Menge Dampf gebildet, wir wollen diese mit $d'\pi$ bezeichnen. Man kann dann genau dieselben Betrachtungen anstellen, wie vorhin; nur ist in D das Gewicht der Flüssigkeit $\pi - \Delta\pi$ und das Gewicht des Dampfes $1 - \pi + \Delta\pi$, da längs AD bekanntlich eine Dampfmenge $\Delta\pi$ entwickelt worden war. Dagegen ist die Temperatur und der Druck genau wie in A gleich t und f.

Man kann folglich eine der vorigen ganz analoge Gleichung aufstellen:

$$r \,.\, d'\pi = (\pi - \Delta\pi) \,.\, \left(c_p + h \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right) \cdot dt + (1 - \pi + \Delta\pi) \cdot \left(c'_p + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right) \cdot dt.$$

Durch Subtraction der beiden Gleichungen findet man:

$$r \,.\, (d\pi - d'\pi) = \Delta\pi \,.\, \left(c_p + h \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right) . \, dt - \Delta\pi \,.\, \left(c'_p + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right) . \, dt.$$

Da nun aber Anfangs- und Endzustand übereinstimmen, muss die längs AD und DC gebildete Menge Dampf $\Delta\pi + d'\pi$ gleich der längs CB und BA condensirten Menge Dampf $\Delta'\pi + d\pi$ sein, d. h. es muss:

$$\Delta\pi + d'\pi = \Delta'\pi + d\pi,$$

oder:

$$d\pi - d'\pi = \Delta\pi - \Delta'\pi$$

sein. Hieraus ergiebt sich die Grösse, die wir zunächst suchten:

$$r \,.\, (\Delta\pi - \Delta'\pi) = \Delta\pi \,.\, dt \,.\, \left\{(c_p - c'_p) + (h - h') \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right\}.$$

Setzt man dies in Gleichung 5) ein, so erhält man:

$$J \cdot \left\{(c_p - c'_p) + (h - h') \cdot \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial t}\right\} \cdot dt \cdot \Delta\pi$$
$$= \Delta\pi \cdot (s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt.$$

Wenn man beiderseitig die Factoren $\Delta\pi \cdot dt$ weglässt, und etwas transformirt, so erhält man die Formel:

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \left(c_p + h \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right) - \left(c'_p + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right) = \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \quad . \quad . \quad 7)$$

Hiermit haben wir eine Gleichung gewonnen, welche als eine Folgerung aus dem ersten Hauptsatze für den Fall angesehen werden kann, dass die Verdampfung bei der constanten Temperatur t und dem entsprechenden Drucke f des gesättigten Dampfes stattfindet. Durch Einführung einiger Vereinfachungen kann man diese Gleichung viel übersichtlicher gestalten. Zunächst nämlich wollen wir darauf aufmerksam machen, dass für Flüssigkeiten h eine ungemein geringe Grösse ist. $h \cdot dp$ ist nämlich (man sehe S. 181) die Wärmemenge, welche von der Gewichtseinheit Flüssigkeit entwickelt wird, wenn man dieselbe um dp comprimirt. Nun waren aber (wir verweisen auf die Joule'schen Versuche V, A, 6, S. 481) die Wärmemengen, welche durch Compression einer Flüssigkeit erzeugt wurden, selbst bei Anwendung sehr starker Drucke ungemein gering, selbst für Drucke von 10 und mehr Atmosphären waren diese Temperaturerhöhungen nur mit den feinsten Instrumenten wahrnehmbar. Man wird also vollkommen berechtigt sein, h als eine ungemein kleine Grösse anzusehen. $\frac{\partial f}{\partial t}$ ist zwar keine sehr kleine Grösse, besitzt aber durchaus keinen unendlich grossen Werth, mithin kann man das Glied $h \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$ im Vergleich mit c_p ohne wesentliche Beeinträchtigung des Genauigkeitsgrades der Formel 7) vernachlässigen. Für die Dämpfe darf man jedoch $h' \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$ nicht vernachlässigen; wir wollen jedoch für $c'_p + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$ abkürzungsweise einen neuen Coefficienten einsetzen, nämlich:

$$c'_p + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial t} = m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Es ist $m \cdot dt$, nach dem, was vorher S. 577 gesagt worden ist, die Wärmemenge q', welche der Gewichtseinheit des bei t^0 gesättigten Dampfes zugeführt werden muss, wenn man die Temperatur desselben um dt und den Druck des Dampfes um einen solchen Betrag wachsen lassen will, dass die Spannkraft desselben gleich der des bei $t + dt$ gesättigten Dampfes ist.

m ist also diejenige Wärmemenge, die man der Gewichtseinheit gesättigten Dampfes von t^0 zuführen muss, um denselben in eine Gewichtseinheit gesättigten Dampfes von $t + 1$ Grad überzuführen. Es

ist dies also eine Art von specifischer Wärme, man hat m die specifische Wärme des gesättigten Dampfes genannt.

Zunächst sind wir noch nicht im Stande, über das Vorzeichen von m zu entscheiden, doch werden wir später einen Werth für diese Grösse aus den Ergebnissen der Versuche ableiten. Unsere Gleichung nimmt dann die zuerst von Clausius[1]) gefundene, einfache Form:

$$\frac{\partial r}{\partial t} + c_p - m = \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{dt}$$

an, oder:

$$m = \frac{s - s'}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial t} + c_p \quad \ldots \ldots \ldots \quad 9)$$

5. Die specifische Wärme des gesättigten Dampfes. Die Gesammtwärme.

Ehe die mechanische Wärmetheorie in die Wissenschaft eingeführt wurde, gab es keinerlei Versuche über die specifische Wärme des gesättigten Dampfes. Man hatte zwar schon früher unter Voraussetzung der Körperlichkeit der Wärme versucht, eine Theorie der Dampfmaschine aufzustellen; man hatte dabei angenommen, dass die specifische Wärme des gesättigten Dampfes gleich Null sei, d. h. man hatte geglaubt, dass gesättigter Dampf, der sich in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle ausdehne oder zusammenziehe, auch gesättigter Dampf bleibe. Diese Annahme war jedoch ganz unbegründet. Dass diese Voraussetzung überhaupt in die Wissenschaft Eingang finden konnte, ist nur dadurch erklärlich, dass man glaubte, über eine Erscheinung, über welche noch durchaus keine Erfahrungsresultate vorlagen, die einfachsten Voraussetzungen machen zu müssen.

Eine unmittelbare Messung der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes durch Versuche scheint kaum möglich zu sein.

Die Gleichung aber, welche wir für Dämpfe aus dem ersten Hauptsatze abgeleitet haben, gestattet für einige Körper den Werth von m abzuleiten. Man ist auf diese Weise zu einigen bemerkenswerthen und überraschenden Resultaten gelangt, welche wohl verdienen, unsere Aufmerksamkeit für einige Zeit auf sich zu lenken.

Wir wollen zunächst den Wasserdampf betrachten, da dieser unter allen Dämpfen derjenige ist, welcher am gründlichsten untersucht worden ist und von dem es uns am wichtigsten ist, seine Eigenschaften genau zu kennen. $\frac{\partial r}{\partial t} + c_p$ ist der partielle Differentialquotient der to-

---

[1]) Clausius, Abhandl. Bd. I, S. 38, Gleichung III.

talen Wärme der Verdampfung nach der Temperatur. Man bezeichnet nämlich mit dem Namen: „totale Wärme der Verdampfung" oder „Gesammtwärme" diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit Wasser zunächst von 0 Grad auf t Grad zu erwärmen und hierauf vollständig in gesättigten Dampf von t Grad umzuwandeln. Diese Wärmemenge, um deren Kenntniss es sich hier handelt, ist also:

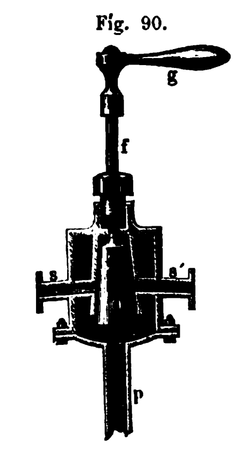
$$\lambda = r + \int_0^t c_p \, . \, dt, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 10)$$

wobei r eine Function der Temperatur ist. Gerade diese Grösse λ ist von Regnault mit ungemeiner Sorgfalt und Genauigkeit bestimmt worden [1]).

6. Regnault's Messungen der Gesammtwärme.

Die Versuchsmethode, welche er anwendete, bestand darin, dass er in einem Calorimeter die Wärmemenge bestimmte, welche ein bestimmtes Dampfgewicht bei seiner Condensation abgab. Der Dampf wurde in einem grossen Dampfkessel entwickelt. Der Anfang des Abführungsrohres des Dampfes befand sich unmittelbar über der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit, hierauf senkte sich die Röhre senkrecht in das Wasser, stieg in einer Anzahl von Spiralwindungen wieder in die Höhe, ging endlich aus dem Kessel hinaus und führte zu einem Hahn von besonderer Einrichtung (Vertheilungsapparat genannt). Man sehe dessen Einrichtung in Figur 90. Das Zuführungsrohr des Dampfes ist jedoch nicht mit abgebildet, da dasselbe von der der Bildebene abgewendeten Seite her in die Dampfkammer einmündet.

Fig. 90.



In seiner ganzen Ausdehnung bis zum Vertheilungsapparate ist das Dampfzuleitungsrohr von einem zweiten Dampfrohre umgeben, in welchem fortwährend Dampf aus dem Kessel nach einem Hülfscondensator strömt, um jeder Abkühlung des Dampfes auf seinem Wege vorzubeugen. Der Vertheilungsapparat gestattet in jedem Augenblicke das Calorimeter mit dem Kessel in Verbindung zu setzen [2]). Der Dampf gelangt somit trocken

---

[1]) Mémoires de l'Académie des sciences (1847), Bd. XXI, S. 661.

[2]) Behufs der weiteren Einrichtung der Regnault'schen Versuchsapparate verweisen wir entweder auf die Originalarbeit, Mém. de l'Acad. Bd. 21, S. 638, oder auf die Darstellungen derselben in: Müller, Physik Bd. II, S. 756 u. s. f., oder: Wüllner, Experimentalphysik Bd. III, 2. Aufl., S. 581.

und gesättigt in das Calorimeter. Regnault hatte auch dafür gesorgt, dass in allen Theilen seines Apparates genau derselbe Druck herrschte, und zwar der Druck, welcher der Maximalspannung des Wasserdampfes bei der Temperatur des Versuches entsprach. In Folge davon wurde bei der Condensation des Dampfes genau dieselbe äussere Arbeit aufgewendet, welche bei seiner Bildung geleistet worden war. Sobald der Dampfeintritt in das Calorimeter in stationärer Weise stattfindet, es ist hierzu nur eine sehr geringe Zeit nöthig, so ist das Kühlrohr mit gesättigtem Dampfe gefüllt und der neu ankommende Dampf condensirt sich genau bei der Temperatur, welche er bei seiner Ankunft besitzt. Die gebildete Flüssigkeit wird hierauf noch weiter von der Temperatur t bis zur Temperatur θ des Calorimeters abgekühlt. Während dieses Vorganges wird an die Flüssigkeit des Calorimeters genau die Wärmemenge abgegeben, um deren Ermittelung es sich handelt.

Diese Methode wurde auf Wasser zwischen den Temperaturgrenzen 0 und 230 Grad ausgedehnt, und innerhalb dieser Grenzen kann nach den Versuchen Regnault's die totale Verdampfungswärme oder die Gesammtwärme λ des Wassers in befriedigender Weise durch die empirische Formel:

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305 \, . \, t \quad \ldots \ldots \ldots \quad 11)$$

dargestellt werden. Hieraus folgt $\frac{\partial \lambda}{\partial t}$, oder:

$$\frac{\partial r}{\partial t} + c_p = 0{,}305 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 12)$$

mit einer Genauigkeit, welche der Trefflichkeit Regnault'scher Versuchsresultate entspricht.

Später [1]) hat Regnault seine Versuche über die Gesammtwärme noch auf einige andere Flüssigkeiten ausgedehnt. Er stellte die Resultate dieser Messungen unter der Form:

$$\lambda = A + B \, . \, t + C \, . \, t^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 13)$$

dar, und fand:

---

[1]) Regnault, Mémoires de l'Acad. Bd. XXI, S. 635 und Bd. XXV, S. 761.

Werthe der Gesammtwärme λ für einige Flüssigkeiten.

	A	B	C
Schwefelkohlenstoff . .	90,0	0,14601	— 0,0004123
Aethyläther	94,0	0,4500	— 0,0005555
Benzol	109,0	0,2443	— 0,0001315
Chloroform	67,0	0,1375	0
Chlorkohlenstoff ($C_2 Cl_8$)	52,0	0,1463	— 0,000172
Aceton	140,5	0,3664	— 0,000516

Für Alkohol ändern sich die Werthe in so eigenthümlicher Weise mit der Temperatur, dass sich dieselben nicht durch eine ähnliche Formel darstellen lassen.

Mit Rücksicht auf die von Regnault bestimmten Werthe der specifischen Wärme c_p lässt sich hieraus auch die Dampfwärme r leicht berechnen. Es ist:

$$r = \lambda - \int_0^t c_p \, . \, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

Da c_p meist in der Form auftritt:

$$c_p = l + m \, . \, t + n \, . \, t^2,$$

und $\int_0^t c_p \, . \, dt$ für $t = 0$ gleich Null ist, so ergiebt sich:

$$q = \int_0^t c_p \, . \, dt = l \, . \, t + \frac{1}{2} \, m \, . \, t^2 + \frac{1}{3} \, n \, . \, t^3.$$

Es kann demnach r leicht aus den obigen Werthen von λ und den bekannten Ausdrücken für c_p bestimmt werden.

Diese Wärmemenge q nennt Zeuner[1]) die Flüssigkeitswärme.

Es sind folgende Werthe von c_p zu Grunde gelegt worden:

---

[1]) Zeuner, Grundzüge der mech. Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 262.

Specifische Wärme c_p für einige Flüssigkeiten.

$$c_p = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3.$$

Name der Flüssigkeit.	A		B		C		D	
	Regnault[1]).	Hirn[2]).	Regnault.	Hirn.	Regnault.	Hirn.	Regnault.	Hirn.
Schwefelkohlenstoff	0,23523	0,229579	0,0001630	0,00033235	0	−0,00000021518	0	0,0000000010273
Aethyläther . . .	0,52901	0,56396	0,0005916	0,00159795	0	−0,0000080401	0	0,000000072517
Benzol[3])	0,37980		0,00072		0		0	
Chloroform . . .	0,23235	—	0,0001014	—	0	—	0	—
Chlorkohlenstoff .	0,19798	0,19030	0,0001812	0,00065765	0	−0,0000058192	0	−0,00000002107
Aceton	0,50643	—	0,0007930	—	0	—	0	—
Alkohol	0,54754	0,42291912	0,0022436	0,00548149	0,000006618	−0,000039663	0	0,0000002024646
Wasser	1,00000	—	0,00004	—	0,0000009	—	0	—

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. Bd. 26, S. 270 u. s. f.
[2]) Hirn, Mémoire sur la thermodynamique. Ann. de chim. et de phys. Serie 4, Bd. X, S. 91.
[3]) Schüller, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, S. 127.

Hieraus berechnet sich die

Verdampfungswärme r einiger Flüssigkeiten.

$$r = \mathfrak{A} - \mathfrak{B} . t - \mathfrak{C} . t^2 + \mathfrak{D} . t^3 - \mathfrak{E} . t^4.$$

Name der Flüssigkeit.	$\mathfrak{A}$	$\mathfrak{B}$		$\mathfrak{C}$		$\mathfrak{D}$		$\mathfrak{E}$
	Regnault.	Regnault.	Hirn.	Regnault.	Hirn.	Regnault.	Hirn.	Hirn.
Schwefelkohlenstoff .	90,00	0,08922	0,08357	0,0004938	0,0005785	0	0,00000007172	0,0000000002568
Aethyläther	94,00	0,07901	0,11396	0,0008514	0,0013546	0	0,00000268	0,000000018129
Benzol	109,00	0,13551		0,0004915		—	—	—
Chloroform	67,00	0,09485	—	0,0000507	—	0	—	—
Chlorkohlenstoff . .	52,00	0,05173	0,04400	0,0002626	0,000501	0	0,0000019397	—0,0000000052675
Aceton	140,50	0,14000	—	0,0009125	—	0	—	—
Wasser	606,50	0,695	—	0,00002	—	0,0000003	—	—

Den Werthen von r für Wasser schliesst sich ebenso genau die von Clausius gegebene Formel an:

$$r = 607 - 0,708 . t.$$

7. Regnault's Messungen der Spannkraft der gesättigten Dämpfe.

Somit ist der erste Theil des Werthes von m bestimmt; es bleibt jedoch noch der zweite:

$$\frac{s - s'}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$$

zu bestimmen übrig, von dem zunächst nur J bekannt ist. $\frac{\partial f}{\partial t}$ kann mit Hülfe der Regnault'schen Versuche über die Spannkräfte gesättigten Dampfes leicht bestimmt werden. Entweder man bedient sich der von Regnault [1]) berechneten empirischen Formeln, nach welchen die Spannkraft f des Dampfes in Millimeter Quecksilbersäule gegeben ist, oder der Tabellen, welche von ihm und nach seinen Resultaten von Zeuner, St. Robert und Anderen berechnet worden sind.

Für Temperaturen von 0 bis — 32° dient für Wasserdampf die einfache Formel:

$$f = a_1 + b_1 \cdot \alpha_1^{t+32}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 15)$$

worin:

$$a_1 = -\,0{,}08038$$
$$\log b_1 = \bar{1}{,}6024724$$
$$\log \alpha_1 = 0{,}0333980.$$

Für Temperaturen von 0 bis 100° muss nach den Moritz'schen [2]) Revisionen der Regnault'schen Rechnungen:

$$\log f = a_2 + b_2 \cdot \alpha_2^t - c_2 \cdot \beta_2^t \quad \ldots \ldots \quad 16)$$

gesetzt werden, wobei:

$$a_2 = 4{,}739371$$
$$\log b_2 = \bar{2}{,}131990711$$
$$\log \alpha_2 = 0{,}00686494$$
$$\log c_2 = 0{,}61174077$$
$$\log \beta_2 = \bar{1}{,}99672554$$

Endlich verwendet Regnault für Temperaturen über 100° die Formel:

---

1) Mémoires de l'Académie des sciences, Bd. XXI und XXVI. Pogg. Ann., Ergänzungsbd. II. Auch Magnus hat eine sehr zuverlässige Untersuchung über die Spannkraft des Wasserdampfes innerhalb der Temperaturen — 20 und + 110° C. angestellt, deren Resultate trefflich mit den Regnault'schen Zahlen übereinstimmen. Pogg. Ann. Bd. 91.

2) Moritz, Bulletin de l'Acad. de St. Petersbourg, Bd. XIII, S. 43, und Fortschritte der Physik für 1854.

$$log\, f = a_3 - b_3 \,.\, \alpha_3^{t+20} - c_3 \,.\, \beta_3^{t+20} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 17)$$

In dieser Formel sind a_3, b_3, c_3, α_3, β_3 fünf Constante, deren Werthe zu:

$$log\, \alpha_3 = \bar{1},9940493$$
$$log\, \beta_3 = \bar{1},9983439$$
$$log\, b_3 = 0,1397743$$
$$log\, c_3 = 0,6924351$$
$$a_3 = 6,2640348$$

angegeben werden.

Auch für einige andere Flüssigkeiten hat Regnault [1]) die Spannkräfte bestimmt und sich zur Darstellung seiner Resultate der Formel 16) bedient.

Hiernach hat sich folgende Tabelle für die Coefficienten ergeben:

---

[1]) Regnault, Comptes Rendus Bd. 50, S. 1036. Pogg. Ann. Bd. 111, S. 402 bis 415. Mémoires de l'Acad. Bd. 26. Der Werth der Coefficienten für Aceton ist von Zeuner aus Regnault's Beobachtungen neu berechnet. Diese Tabelle ist Zeuner entlehnt, Grundzüge S. 253. Die Werthe für Benzol sind vom Verfasser hinzugefügt.

Spannkräfte einiger Flüssigkeiten.

$$\log f = \alpha + b \,.\, \alpha^t + c \,.\, \beta^t.$$

Dampf von	α	Vorzeichen von		Werthe von	
		$b \,.\, \alpha^t$	$c \,.\, \beta^t$	$\log (b \,.\, \alpha^t)$	$\log (c \,.\, \beta^t)$
Schwefelkohlenstoff	5,4011662	—	—	0,4918860 — 0,0022372 . t	$\bar{1}$,2799632 — 0,0119062 . t
Aethyläther	5,0286298	—	+	0,4414317 — 0,0031223 . t	$\bar{4}$,6512970 + 0,0145775 . t
Benzol	5,1309348	—	—	0,5560218 — 0,0025446 . t	$\bar{1}$,1138213 — 0,0197921 . t
Chloroform	5,2253893	—	—	0,5219943 — 0,0025856 . t	$\bar{1}$,0888717 — 0,0131824 . t
Chlorkohlenstoff	12,0962331	—	—	0,9550683 — 0,0002880 . t	0,1934744 — 0,0050220 . t
Aceton	5,3085419	—	—	0,5312766 — 0,0026148 . t	$\bar{1}$,0354778 — 0,0215592 . t
Alkohol	5,4562028	—	+	0,6390301 — 0,0029143 . t	$\bar{3}$,5050675 — 0,0590515 . t
Quecksilber	5,6640459	—	+	0,8890208 — 0,0012438 . t	$\bar{1}$,5820304 — 0,0089594 . t

Mit Hülfe der in 15), 16), 17) und 11) gegebenen Formeln ist nachstehende vollständigere Tabelle für Wasserdampf berechnet worden.

Tabelle für gesättigten Wasserdampf.

t Temperatur in Centigr.	T Absolute Temperatur.	f Spannkraft in mm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in mm.	f Spannkraft in Kg per qm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in Kg per qm.	$\frac{1}{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$	r Verdampfungswärme in Calorien.	$q = \int_0^t c_p \, . \, dt$ Flüssigkeitswärme.	$\lambda = r + q$ Gesammtwärme.
0	274	4,600	0,329	62,5	4,5	0,0715	606,500	0,000	**606,500**
1	275	4,940	0,351	67,2	4,8	0,0710	605,805	1,000	**606,805**
2	276	5,302	0,374	72,1	5,1	0,0705	605,110	2,000	**607,110**
3	277	5,687	0,398	77,3	5,4	0,0699	604,415	3,000	**607,415**
4	278	6,097	0,423	82,9	5,8	0,0694	603,720	4,000	**607,720**
5	279	6,534	0,450	88,8	6,1	0,0689	603,025	5,001	**608,025**
6	280	6,998	0,479	95,1	6,5	0,0684	602,329	6,001	**608,330**
7	281	7,492	0,510	101,8	6,9	0,0679	601,634	7,001	**608,635**
8	282	8,017	0,540	109,0	7,4	0,0674	600,939	8,001	**608,940**
9	283	8,574	0,574	116,6	7,8	0,0669	600,243	9,002	**609,245**
10	284	9,165	0,609	124,6	8,3	0,0664	599,548	10,002	**609,550**
11	285	9,792	0,645	133,1	8,8	0,0659	598,852	11,003	**609,855**
12	286	10,457	0,685	142,2	9,3	0,0655	598,157	12,003	**610,160**
13	287	11,162	0,726	151,7	9,9	0,0650	597,461	13,004	**610,465**
14	288	11,908	0,768	161,9	10,4	0,0645	596,765	14,005	**610,770**
15	289	12,699	0,813	172,6	11,1	0,0640	596,070	15,006	**611,075**
16	290	13,536	0,861	184,0	11,7	0,0636	595,374	16,006	**611,380**
17	291	14,421	0,910	196,0	12,4	0,0631	594,678	17,007	**611,685**
18	292	15,357	0,962	208,8	13,1	0,0627	593,982	18,008	**611,990**
19	293	16,346	1,016	222,2	13,8	0,0622	593,286	19,009	**612,295**
20	294	17,391	1,074	236,4	14,6	0,0617	592,590	20,010	**612,600**
21	295	18,495	1,134	251,4	15,4	0,0613	591,893	21,012	**612,905**
22	296	19,659	1,197	267,3	16,3	0,0609	591,197	22,013	**613,210**
23	297	20,888	1,262	284,0	17,2	0,0604	590,501	23,014	**613,515**
24	298	22,184	1,331	301,6	18,1	0,0600	589,804	24,016	**613,820**

t Temperatur in Centigr.	T Absolute Temperatur.	f Spannkraft in mm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in mm.	f Spannkraft in Kg per qm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in Kg per qm.	$\frac{1}{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$	r Verdampfungswärme in Calorien.	$q = \int_0^t c_p \cdot dt$ Flüssigkeitswärme.	$\lambda = r + q$ Gesammtwärme.
25	299	23,550	1,402	320,2	19,1	0,0595	589,107	25,017	614,125
26	300	24,988	1,477	339,7	20,1	0,0591	588,411	26,019	614,430
27	301	26,505	1,556	360,4	21,2	0,0587	587,715	27,020	614,735
28	302	28,101	1,638	382,1	22,3	0,0583	587,018	28,022	615,040
29	303	29,782	1,721	404,9	23,4	0,0578	586,321	29,024	615,345
30	304	31,548	1,811	428,9	24,6	0,0574	585,624	30,026	615,650
31	305	33,406	1,904	454,2	25,9	0,0570	584,927	31,028	615,955
32	306	35,359	2,001	480,7	27,2	0,0566	584,230	32,030	616,260
33	307	37,411	2,103	508,6	28,6	0,0562	583,533	33,033	616,565
34	308	39,565	2,208	537,9	30,0	0,0558	582,835	34,035	616,870
35	309	41,827	2,317	568,7	31,5	0,0554	582,138	35,037	617,175
36	310	44,201	2,432	600,9	33,1	0,0550	581,440	36,040	617,480
37	311	46,691	2,549	634,8	34,7	0,0546	580,743	37,043	617,785
38	312	49,302	2,672	670,3	36,3	0,0542	580,045	38,045	618,090
39	313	52,039	2,800	707,5	38,1	0,0538	579,347	39,048	618,395
40	314	54,906	2,934	746,5	39,9	0,0534	578,649	40,051	618,700
41	315	57,910	3,074	787,3	41,8	0,0531	577,951	41,054	619,005
42	316	61,055	3,218	830,1	43,7	0,0527	577,253	42,058	619,311
43	317	64,345	3,367	874,8	45,8	0,0523	576,554	43,061	619,615
44	318	67,789	3,522	921,6	47,9	0,0519	575,856	44,064	619,920
45	319	71,390	3,683	970,6	50,1	0,0516	575,157	45,068	620,225
46	320	75,156	3,850	1021,8	52,3	0,0512	574,459	46,072	620,530
47	321	79,091	4,023	1075,3	54,7	0,0509	573,760	47,075	620,835
48	322	83,203	4,203	1131,2	57,1	0,0505	573,061	48,079	621,140
49	323	87,497	4,388	1189,6	59,7	0,0501	572,362	49,083	621,445
50	324	91,980	4,581	1250,5	62,2	0,0498	571,663	50,088	621,750
51	325	96,659	4,780	1314,2	65,0	0,0494	570,963	51,092	622,055
52	326	101,541	4,987	1380,5	67,8	0,0491	570,264	52,096	622,360
53	327	106,633	5,200	1449,8	70,7	0,0488	569,564	53,101	622,665
54	328	111,942	5,421	1522,0	73,7	0,0484	568,865	54,105	622,970

t Temperatur in Centigr.	T Absolute Temperatur.	f Spannkraft in mm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in mm.	f Spannkraft in Kg per qm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in Kg per qm.	$\frac{1}{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$	r Verdampfungswärme in Calorien.	$q = \int_0^t c_p \cdot dt$ Flüssigkeitswärme.	$\lambda = r +$ Gesammtwärme
55	329	117,475	5,649	1597,2	76,8	0,0481	568,165	55,110	623,275
56	330	123,241	5,886	1675,6	80,0	0,0477	567,465	56,115	623,580
57	331	129,247	6,130	1757,2	83,3	0,0474	566,765	57,121	623,885
58	332	135,501	6,382	1842,3	86,7	0,0471	566,064	58,126	624,190
59	333	142,011	6,642	1930,8	90,3	0,0468	565,364	59,131	624,495
60	334	148,786	6,911	2022,9	93,9	0,0464	564,663	60,137	624,800
61	335	155,834	7,189	2118,7	97,7	0,0461	563,963	61,143	625,105
62	336	163,164	7,475	2218,3	101,6	0,0458	563,262	62,148	625,410
63	337	170,785	7,771	2322,0	105,6	0,0455	562,561	63,154	625,715
64	338	178,707	8,076	2429,7	109,8	0,0452	561,860	64,161	626,020
65	339	186,938	8,390	2541,6	114,0	0,0449	561,158	65,167	626,325
66	340	195,488	8,715	2657,8	118,5	0,0446	560,457	66,173	626,630
67	341	204,368	9,049	2778,6	123,0	0,0443	559,755	67,180	626,935
68	342	213,586	9,393	2903,9	127,7	0,0440	559,053	68,187	627,240
69	343	223,154	9,748	3034,0	132,5	0,0437	558,351	69,194	627,545
70	344	233,082	10,113	3168,9	137,5	0,0434	557,649	70,201	627,850
71	345	243,380	10,489	3309,0	142,6	0,0431	556,947	71,208	628,155
72	346	254,060	10,876	3454,2	147,8	0,0428	556,244	72,216	628,460
73	347	265,132	11,274	3604,7	153,2	0,0425	555,542	73,223	628,765
74	348	276,608	11,684	3760,7	158,8	0,0422	554,839	74,231	629,070
75	349	288,500	12,106	3922,4	164,5	0,0420	554,136	75,239	629,375
76	350	300,820	12,539	4089,9	170,4	0,0417	553,433	76,247	629,680
77	351	313,579	12,984	4263,4	176,5	0,0414	552,730	77,256	629,985
78	352	326,789	13,442	4443,0	182,7	0,0411	552,026	78,264	630,290
79	353	340,464	13,913	4628,9	189,1	0,0409	551,322	79,273	630,595
80	354	354,616	14,397	4821,3	195,7	0,0406	550,618	80,282	630,900
81	355	369,258	14,894	5020,4	202,4	0,0403	549,914	81,291	631,205
82	356	384,404	15,405	5226,3	209,4	0,0401	549,210	82,300	631,510
83	357	400,068	15,929	5439,3	216,5	0,0398	548,506	83,309	631,815
84	358	416,262	16,467	5659,4	223,8	0,0396	547,801	84,319	632,120

t Temperatur in Centigr.	T Absolute Temperatur.	f Spannkraft in mm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in mm.	f Spannkraft in Kg per qm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in Kg per qm.	$\frac{1}{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$	r Verdampfungswärme in Calorien.	$q = \int_0^t c_p \cdot dt$ Flüssigkeitswärme.	$\lambda = r + q$ Gesammtwärme.
85	359	433,002	17,019	5887,0	231,4	0,0393	547,096	85,329	632,425
86	360	450,301	17,586	6122,2	239,1	0,0390	556,391	86,339	632,730
87	361	468,175	18,168	6365,3	247,0	0,0388	545,686	87,349	633,035
88	362	486,638	18,765	6616,3	255,1	0,0386	544,981	88,359	633,340
89	363	505,705	19,377	6875,5	263,4	0,0383	544,275	89,370	633,645
90	364	525,392	20,005	7143,2	272,0	0,0381	543,569	90,381	633,950
91	365	545,715	20,649	7419,5	280,7	0,0378	542,863	91,392	634,255
92	366	566,690	21,309	7704,6	289,7	0,0376	542,157	92,403	634,560
93	367	588,333	21,985	7998,9	298,9	0,0374	541,451	93,414	634,865
94	368	610,661	22,679	8302,5	308,3	0,0371	540,744	94,426	635,170
95	369	633,692	23,391	8615,6	318,0	0,0369	540,038	95,438	635,476
96	370	657,443	24,119	8938,5	327,9	0,0367	539,330	96,450	685,780
97	371	681,931	24,865	9271,4	338,0	0,0365	538,623	97,462	636,085
98	372	707,174	25,630	9614,6	348,4	0,0362	537,916	98,474	636,390
99	373	733,191	26,413	9968,3	359,1	0,0360	537,208	99,487	636,695
100	374	760,00	27,200	10333	370	0,0358	536,500	109,500	637,000
101	375	787,59	28,005	10708	381	0,0355	535,792	101,513	637,305
102	376	816,01	28,845	11094	392	0,0353	535,084	102,526	637,610
103	377	845,28	29,700	11492	404	0,0351	534,375	103,540	637,915
104	378	875,41	30,565	11902	416	0,0349	533,666	104,554	638,220
105	379	906,41	31,450	12323	428	0,0347	532,957	105,568	638,525
106	380	938,31	32,365	12757	440	0,0345	532,248	106,582	638,830
107	381	971,14	33,300	13203	453	0,0343	531,539	107,596	639,135
108	382	1004,91	34,255	13663	466	0,0341	530,829	108,611	639,440
109	383	1039,65	35,230	14135	479	0,0339	530,119	109,626	639,745
110	384	1075,37	36,220	14621	492	0,0337	529,409	110,641	640,050
111	385	1112,09	37,230	15120	506	0,0335	528,698	111,657	640,355
112	386	1149,83	38,260	15633	520	0,0333	527,988	112,672	640,660
113	387	1188,61	39,320	16160	535	0,0331	527,277	113,688	640,965
114	388	1228,47	40,400	16702	549	0,0329	526,566	114,704	641,270

t Temperatur in Centigr.	T Absolute Temperatur.	f Spannkraft in mm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in mm.	f Spannkraft in Kg per qm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in Kg per qm.	$\frac{1}{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$	r Verdampfungswärme in Calorien.	$q = \int_0^t c_p \cdot dt$ Flüssigkeitswärme.	$\lambda = r +$ Gesammtwärme.
115	389	1269,41	41,500	17259	564	0,0327	525,854	115,721	641,575
116	390	1311,47	42,625	17831	579	0,0325	525,143	116,737	641,880
117	391	1354,66	43,775	18418	595	0,0323	524,431	117,754	642,185
118	392	1399,02	44,945	19021	611	0,0321	523,719	118,771	642,490
119	393	1444,55	46,130	19640	627	0,0319	523,006	119,789	642,795
120	394	1491,28	47,350	20275	644	0,0317	522,294	120,806	643,100
121	395	1539,25	48,595	20927	661	0,0316	521,581	121,824	643,405
122	396	1588,47	49,855	21597	678	0,0314	520,868	122,842	643,710
123	397	1638,96	51,145	22283	695	0,0312	520,154	123,861	644,015
124	398	1690,76	52,460	22987	713	0,0310	519,441	124,880	644,320
125	399	1743,88	53,795	23710	731	0,0308	518,727	125,898	644,625
126	400	1798,35	55,160	24450	750	0,0307	518,013	126,918	644,930
127	401	1854,20	56,560	25209	769	0,0305	517,298	127,937	645,235
128	402	1911,47	57,975	25988	788	0,0303	516,583	128,957	645,540
129	403	1970,15	59,405	26786	808	0,0302	515,868	129,977	645,845
130	404	2030,28	60,875	27603	828	0,0300	515,153	130,997	646,150
131	405	2091,90	62,375	28441	848	0,0298	514,437	132,018	646,455
132	406	2155,03	63,895	29300	869	0,0296	513,722	133,038	646,760
133	407	2219,69	65,445	30179	890	0,0295	513,006	134,060	647,065
134	408	2285,92	67,020	31079	911	0,0293	512,289	135,081	647,370
135	409	2353,73	68,620	32001	933	0,0292	511,572	136,103	647,675
136	410	2423,16	70,250	32945	955	0,0290	510,856	137,125	647,980
137	411	2494,23	71,920	33911	978	0,0288	510,139	138,147	648,285
138	412	2567,00	73,605	34901	1001	0,0287	509,421	139,169	648,590
139	413	2641,44	75,315	35913	1024	0,0285	508,703	140,192	648,895
140	414	2717,63	77,065	36949	1048	0,0284	507,985	141,215	649,200
141	415	2795,57	78,835	38008	1072	0,0282	507,267	142,239	649,505
142	416	2875,30	80,645	39092	1096	0,0280	506,548	143,262	649,810
143	417	2956,86	82,480	40201	1121	0,0279	505,829	144,286	650,115
144	418	3040,26	84,345	41335	1147	0,0277	505,110	145,311	650,421

t Temperatur in Centigr.	T Absolute Temperatur.	f Spannkraft in mm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in mm.	f Spannkraft in Kg per qm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in Kg per qm.	$\frac{1}{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$	r Verdampfungswärme in Calorien.	$q = \int_0^t c_p \, . \, dt$ Flüssigkeitswärme.	$\lambda = r + q$ Gesammtwärme.
145	419	3125,55	86,240	42495	1172	0,0276	504,390	146,335	650,725
146	420	3212,74	88,160	43680	1199	0,0274	503,670	147,360	651,030
147	421	3301,87	90,120	44892	1225	0,0273	502,950	148,385	651,335
148	422	3392,98	92,110	46131	1252	0,0271	502,230	149,411	651,640
149	423	3486,09	94,125	47397	1280	0,0270	501,509	150,436	651,945
150	424	3581,23	96,170	48690	1308	0,0269	500,788	151,462	652,250
151	425	3678,43	98,255	50012	1336	0,0267	500,066	152,489	652,555
152	426	3777,74	100,375	51362	1365	0,0266	499,344	153,516	652,860
153	427	3879,18	102,515	52741	1394	0,0264	498,622	154,543	653,165
154	428	3982,77	104,690	54149	1423	0,0263	497,900	155,570	653,470
155	429	4088,56	106,905	55588	1453	0,0261	497,177	156,598	653,775
156	430	4196,59	109,160	57056	1484	0,0260	496,454	157,626	654,080
157	431	4306,88	111,430	58556	1515	0,0259	495,731	158,654	654,385
158	432	4419,45	113,740	60086	1546	0,0257	495,008	159,683	654,690
159	433	4534,36	116,085	61649	1578	0,0256	494,284	160,712	654,995
160	434	4651,62	118,460	63243	1611	0,0255	493,559	161,741	655,300
161	435	4771,28	120,870	64870	1643	0,0253	492,835	162,770	655,605
162	436	4893,36	123,315	66530	1677	0,0252	492,110	163,800	655,910
163	437	5017,91	125,805	68223	1710	0,0251	491,384	164,831	656,215
164	438	5144,97	128,315	69951	1744	0,0249	490,659	165,861	656,520
165	439	5274,54	130,860	71712	1779	0,0248	489,933	166,892	656,825
166	440	5406,69	133,445	73509	1814	0,0247	489,207	167,923	657,130
167	441	5541,43	136,065	75341	1850	0,0246	488,480	168,955	657,435
168	442	5678,82	138,735	77209	1886	0,0244	487,753	169,987	657,740
169	443	5818,90	141,420	79113	1923	0,0243	487,026	171,019	658,045
170	444	5961,66	144,145	81054	1960	0,0242	486,298	172,052	658,350
171	445	6107,19	146,910	83033	1997	0,0241	485,570	173,085	658,655
172	446	6255,48	149,705	85049	2035	0,0239	484,842	174,118	658,960
173	447	6406,60	152,535	87104	2074	0,0238	484,113	175,152	659,265
174	448	6560,55	155,415	89197	2113	0,0237	483,384	176,186	659,570

t Tempe-ratur in Centigr.	T Absolute Tempe-ratur.	f Spann-kraft in mm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in mm.	f Spann-kraft in Kg per qm.	$\frac{\partial f}{\partial t}$ in Kg per qm.	$\frac{1}{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$	r Verdam-pfungswärme in Calorien.	$q = \int_0^t c_p \cdot dt$ Flüssigkeits-wärme.	$\lambda = r +$ Gesammt-wärme.
175	449	6717,43	158,330	91330	2153	0,0236	482,655	177,220	659,875
176	450	6877,22	161,270	93502	2193	0,0234	481,925	178,255	660,180
177	451	7039,97	164,250	95715	2233	0,0233	481,195	179,290	660,485
178	452	7205,72	167,275	97968	2274	0,0232	480,464	180,326	660,790
179	453	7374,52	170,340	100263	2316	0,0231	479,734	181,361	661,095
180	454	7546,39	173,425	102600	2358	0,0230	479,002	182,398	661,400
181	455	7721,37	176,565	104979	2400	0,0229	478,271	183,434	661,705
182	456	7899,52	179,735	107401	2444	0,0228	477,539	184,471	662,010
183	457	8080,84	182,940	109866	2487	0,0226	476,807	185,508	662,315
184	458	8265,40	186,195	112376	2531	0,0225	476,074	186,546	662,620
185	459	8453,23	189,470	114929	2576	0,0224	475,341	187,584	662,925
186	460	8644,35	192,795	117528	2621	0,0223	474,608	188,622	663,230
187	461	8838,82	196,165	120172	2667	0,0222	473,874	189,661	663,535
188	462	9036,68	199,565	122862	2713	0,0221	473,140	190,700	663,840
189	463	9237,95	203,010	125598	2760	0,0220	472,405	191,740	664,145
190	464	9442,70	206,485	128382	2807	0,0219	471,670	192,780	664,450
191	465	9650,93	210,005	131213	2855	0,0218	470,935	193,820	664,755
192	466	9862,71	213,555	134093	2903	0,0217	470,199	194,861	665,060
193	467	10078,04	217,150	137020	2952	0,0215	469,463	195,902	665,365
194	468	10297,01	220,795	139997	3002	0,0214	468,727	196,943	665,670
195	469	10519,63	224,470	143024	3052	0,0213	467,990	197,985	665,975
196	470	10745,95	228,185	146101	3102	0,0212	467,253	199,027	666,280
197	471	10976,00	231,935	149229	3153	0,0211	466,515	200,070	666,585
198	472	11209,82	235,730	152408	3205	0,0210	465,777	201,113	666,890
199	473	11447,46	239,570	155639	3257	0,0209	465,039	202,156	667,195
200	474	11688,96	243,450	158922	3310	0,0208	464,300	203,200	667,500

Noch vollständigere Tabellen über den Wasserdampf findet man in Zeuner's Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie als Tabelle 1a, 1b und Tabelle 10 am Schlusse des eben genannten Werkes. Wir lassen ausserdem noch eine kleine Uebersicht der Spannkräfte einiger Flüssigkeiten nach Regnault's Beobachtungen folgen:

Temperatur.	Spannkraft der Dämpfe von						
	Schwefelkohlenstoff.	Aether.	Benzol.	Chloroform.	Chlorkohlenstoff.	Aceton.	Alkohol.
0 C.	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
— 20	43,48	67,49	4,94	—	—	—	3,34
— 10	81,01	113,35	13,36	—	—	—	6,58
0	131,98	183,34	26,62	—	30,55	—	12,83
+ 5	164,53	230,11	35,60	—	40,09	—	17,73
10	203,00	286,40	46,59	—	52,08	—	24,30
15	248,40	253,62	60,02	—	67,09	—	33,02
20	301,78	433,26	76,34	160,47	85,49	197,89	44,48
25	364,24	526,93	96,09	199,40	107,94	226,27	59,35
30	436,97	636,33	119,89	245,91	135,12	281,00	78,49
35	521,36	763,27	148,37	301,13	167,73	345,15	102,87
40	616,99	909,59	182,27	366,20	206,51	420,15	133,64
45	729,72	1077,22	222,37	442,37	252,31	507,52	172,14
50	856,71	1271,12	269,51	530,96	305,39	602,86	219,88
55	1000,87	1484,59	324,61	633,36	367,68	725,95	278,61
60	1163,73	1728,52	388,62	751,01	439,66	860,48	350,26
65	1346,86	2002,13	462,57	885,41	522,26	1014,32	436,99
70	1551,84	2307,81	547,51	1038,09	616,48	1189,38	541,21
75	1780,28	2647,75	644,59	1210,62	723,29	1387,62	665,52
80	2033,77	3024,41	756,63	1404,57	843,70	1611,05	812,76
85	2313,90	3440,30	879,55	1621,52	978,71	1861,81	985,97
90	2622,23	3898,05	1019,96	1863,12	1129,04	2141,66	1188,43
95	2960,30	4400,55	1177,10	2130,90	1296,47	2452,81	1423,52
100	3329,54	4950,81	1352,27	2426,52	1481,19	2797,27	1694,92
110	4167,18	6208,37	1761,29	3106,83	1907,21	3593,96	2361,63
120	5145,43	7702,20	2256,26	3916,17	2415,23	4546,86	3219,68
130	6273,03		2845,66	4865,65	3013,49	5669,72	4301,04
140	7556,88		3537,05	5965,76	3711,23	6914,43	5637,00
150			4336,70	7226,49	4519,73		7258,73
160			5249,43	8657,72	5453,88		
170			6278,40		6534,58		
180			7425,66		7792,33		
190					9272,67		

Zeuner hat auf Grund der Regnault'schen Beobachtungen Tabellen über die Spannkräfte f, die Werthe $\frac{\partial f}{\partial t}$, λ, r, q und verschiedene andere interessante Grössen von 10 zu 10 Grad für gesättigte Dämpfe von Aether (2a und 2b), Alkohol (3a und 3b), Aceton (4a und 4b), Chloroform (5a und 5b), Chlorkohlenstoff (6a und 6b), Schwefelkohlenstoff (7a und 7b), Quecksilber (8) und Kohlensäure (9) berechnet. Wir begnügen uns damit, auf diese höchst werthvolle Zusammenstellung, welche sich am Schlusse der 2. Auflage seiner Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie findet, aufmerksam zu machen.

Durch die eigenthümliche Form der Gleichung 16) wird die Bestimmung von $\frac{\partial f}{\partial \tau}$ ziemlich unbequem [1]).

Man hätte:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = f \,.\, (A \,.\, \alpha^t + B \,.\, \beta^t) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 18)$$

Es ist daher einfacher und für den vorliegenden Zweck genau genug, wenn man zwei Werthe $f_{\tau'}$ und $f_{\tau''}$ aus den Regnault'schen Tafeln herausnimmt, welche den Temperaturen τ' und τ'' entsprechen, von denen die eine grösser, die andere kleiner als τ, beide aber von τ wenig verschieden sind.

Alsdann kann man angenähert, wenn τ' und τ'', wie erwähnt, zwei von τ wenig verschiedene und von τ möglichst gleichweit abstehende Temperaturen sind:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{f_{\tau'} - f_{\tau''}}{\tau' - \tau''}$$

setzen. Wenn die Werthe von f nicht in Kilogrammen pro Quadratmeter gegeben sind, so muss man dieselben erst hierauf reduciren. Meist

---

1) Beträchtlich bequemer ist die von Rankine gegebene Formel:

$$\log f = A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2},$$

worin T die absolute Temperatur und A, B und C drei Constante sind, welche bei Wasser, wenn f in Kilogrammen pro qm, und T in Graden der hunderttheiligen Scala angegeben wird, folgende Werthe haben:

$$A = 8{,}9477, \quad \log B = 3{,}18115, \quad \log C = 5{,}08819.$$

Diese Formel schliesst sich den Beobachtungsresultaten Regnault's zwar nicht so genau an als der von Regnault gegebene Ausdruck, jedoch sind die Differenzen sehr gering, so dass für viele praktische Zwecke Rankine's Formel den anderen vorzuziehen sein dürfte.

Es ergiebt sich aus derselben:

$$T = \frac{1}{\sqrt{\frac{A - \log f}{C} + \frac{B^2}{4\,C^2}} - \frac{B}{2\,C}}.$$

Man sehe Rankine in: Philosophocial magazine, Serie 4, Bd. 8, S. 535.

ist f in Millimetern Quecksilbersäule gegeben, dann muss man mit 13,595930 multipliciren (d. i. das Gewicht eines Parallelepipedes Quecksilber, dessen Basis ein Quadratmeter, dessen Höhe ein Millimeter ist). Sind die Drucke aber in Atmosphären gegeben, so muss man mit:

$$13{,}59593 \times 760 = 10\,333$$

multipliciren.

8. Die Experimentaluntersuchung von Fairbairn und Tate über die Dichte des gesättigten Wasserdampfes[1]).

Auch für die Grösse s', das specifische Gewicht des gesättigten Dampfes, liegt wenigstens für Wasser eine grössere Experimentaluntersuchung von Fairbairn und Tate vor. Die Methode, nach welcher diese Physiker ihre Untersuchungen angestellt haben, beruht auf folgenden Gedanken. In einen luftleeren Recipienten von bekanntem Volumen brachten sie ein bekanntes Gewicht Wasser ein und bestimmten sorgfältig die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit vollkommen verdampfte. Kennt man aber das Gewicht, das Volumen und die Temperatur des gesättigten Dampfes, so kann man die Dichte oder das specifische Volumen des Dampfes bei der herrschenden Temperatur bestimmen.

Der Gedanke, welcher der Untersuchungsmethode zu Grunde lag, wird am besten durch folgende einfache, wenn auch für genaue Messungen nicht wohl brauchbare Form des von jenen angewendeten Apparates veranschaulicht. A und B mögen in beistehender Figur 91 zwei Glasgefässe vorstellen, welche durch eine communicirende Röhre verbunden sind, in der sich Quecksilber befindet. Wir setzen voraus, dass beide Gefässe A und B luftleer seien, dass aber beide abgewogene, aber verschiedene Mengen Wasser enthalten; in A mögen z. B. 20 und


Fig. 91.



[1]) Fairbairn und Tate: Experimental researches to determine the density of steam at different temperatures and to determine the law of expansion of superheated steam. Philos. Transact. of the Royal Soc. of London (1860) Bd. 150, S. 185 bis 222. Ferner im Philos. Magaz. 4. Serie, Bd. XXI, S. 230 u. s. f. Civilingenieur, Literatur- und Notizblatt Bd. 6, S. 31.

in *B* 30 Gramm Wasser enthalten sein. Der ganze Apparat, der also ungefähr Aehnlichkeit mit einem Leslie'schen Differentialthermometer hat, wird in ein grosses Wasserbad *nn* eingetaucht und in diesem erwärmt. Bei steigender Temperatur des Bades wird die Spannkraft des Dampfes in *A* und in *B* zunehmen; so lange aber in beiden Gefässen noch Flüssigkeit vorhanden ist, befindet sich der Dampf beiderseitig unter der der herrschenden Temperatur entsprechenden Maximalspannung f_t und die Quecksilberniveaus *a* und *b* werden beiderseitig genau gleich hoch stehen bleiben. Wenn jedoch die Temperatur so weit gestiegen ist, dass in *A* alles Wasser verdampft ist, besteht diese beiderseitige Druckgleichheit nicht mehr fort, und die Säule *a* steigt in die Höhe, denn der Druck in *B* wächst in dem Verhältnisse, als die Spannkraft gesättigten Dampfes steigt, in *A* dagegen wächst der Druck nur in geringerem Maasse, da der Druck überhitzten Dampfes langsamer mit der Temperatur zunimmt, als die Spannung gesättigten Dampfes. In dem Momente, in welchem die Quecksilbersäule in *A* steigt, ist alles Wasser in *A* verdampft, in diesem Augenblicke also muss man die Temperatur des Bades notiren und hat, wenn man das Volumen des Dampfes in *A* kennt, alle Daten, um die Dichte des Dampfes bei dieser Temperatur zu bestimmen [1]).

Für diese Untersuchung der Dämpfe waren, jenachdem es sich um Maximalspannungen über oder unter dem Drucke einer Atmosphäre handelte, zwei nicht unwesentlich verschiedene Apparate nöthig.

Für Drucke, welche über 0,76 m Quecksilbersäule waren, bedienten sich Fairbairn und Tate eines Apparates, den Fig. 92 in einem Verticalschnitte durch die Mitte und Fig. 93 (s. S. 600) in einer Vorderansicht in $^1/_{12}$ natürlicher Grösse darstellt.

A ist das Glasgefäss, welches zur Aufnahme der gewogenen Menge Wasser dient, dasselbe endet in eine lange Glasröhre *ii*. *BB* ist ein Kupferkessel oder ein Dampfbad, in welchem der Glasballon durchaus gleichmässig erwärmt werden konnte. An das Kupfergefäss war eine lange weite, unten geschlossene Glasröhre *oo* angebracht, welche die innere Glasröhre *ii* vollkommen umgab. Um diese äussere Röhre ebenfalls zu erwärmen, war dieselbe von einem durchsichtigen Oelbade *C* umgeben, welches in einem Sandbade *ll* stand, das durch den Gasbrenner *h* erhitzt wurde. Der Kupferkessel *B* wurde durch geeignete Gasbrenner *eee* erhitzt. Die Temperatur des Dampfes wurde durch ein Thermometer *t*, und die des Oelbades durch ein anderes Thermometer gemessen. Ausserdem war auf das Gefäss *B* ein Dampfmanometer *G* Schaeffer'scher

---

[1]) Da die schöne Untersuchung Fairbairn und Tate's ausgesprochener Maassen angestellt wurde, um die theoretischen Ergebnisse der mechanischen Wärmetheorie zu controliren, so halten wir es für statthaft, über diese Arbeit etwas ausführlicher zu referiren, um so mehr, da in den meisten Lehrbüchern der Experimentalphysik vergeblich nach einer Beschreibung dieser Versuche gesucht wird.

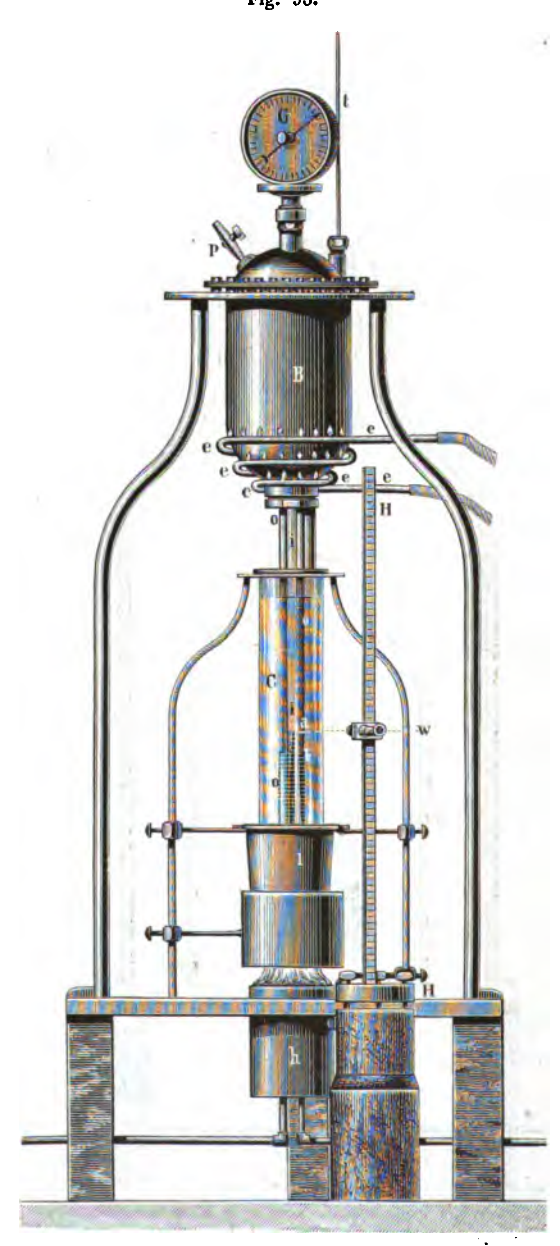
Construction aufgeschraubt, um den Druck des in *B* befindlichen Dampfes messen zu können.

Fig. 92.



Bei *p* befindet sich ein Hahn, dessen Bedeutung später ersichtlich werden wird. Die beiden Quecksilbersäulen, von denen sich die eine in

Fig. 93.



der äusseren Röhre *oo*, die andere in der inneren Röhre *ii* befand, dienten dazu, das Gleichgewicht der Dämpfe in *A* und *B* und die Aufhebung des Gleichgewichtes zu constatiren. Da das Oelbad durchsichtig war, so konnte man von aussen bequem den Stand beider Quecksilbersäulen bei *a* und *b* beobachten. Zur besseren Beobachtung diente das ganz einfache Kathetometer *H*, mit einem verstellbaren Fernrohre *w*.

So lange als der Dampf in *A* in gesättigtem Zustande bleibt, hält sich das Niveau des Quecksilbers in der inneren Röhre *ii* constant und steht um so viel höher als die äussere Quecksilbersäule, als Quecksilberdruck nöthig ist, um dem Gewichte der kleinen Wassersäule von *b* bis zum Spiegel des Wassers in *B* das Gleichgewicht zu halten.

Um einen Versuch anzustellen, wird zunächst der obere Theil des Kupfergefässes *B* abgeschraubt und der Ballon *A* nebst seinem Rohre *ii* herausgenommen. Dann füllt man *A* und *ii* vollkommen mit trockenem luftfreiem Quecksilber, kehrt hierauf das Gefäss in einem Quecksilbernapfe um und bringt in einem durch einen Quecksilbertropfen geschlossenen Glaskölbchen eine abgewogene Menge Wasser in das Vacuum, welches zunächst in *A* entstanden war. Hierauf verschliesst man *ii* durch einen Kautschukpfropf, füllte die Röhre *oo* bis oben heran mit Quecksilber, bringt das mit dem Pfropfe verschlossene Ende von *ii* in das Quecksilber und entfernt unter dem Spiegel des in *oo* befindlichen Quecksilbers den Pfropfen. Hierauf führt man *ii* langsam in *oo* ein und entfernt gleichzeitig mit Hülfe eines Hebers das überflüssige Quecksilber in *oo*. Der Ballon *A* ruht in *B* auf einem kleinen Dreifusse, der in der Figur nicht dargestellt ist, und wird durch Platindrähte in seiner Lage erhalten. Hierauf wird das Gefäss *BB* wieder vollkommen luftdicht geschlossen; dann öffnet man den Hahn *p* und pumpt aus dem Gefässe *B* die Luft aus. Das Auspumpen wird so lange fortgesetzt, bis die innere und äussere Quecksilbersäule nahezu in einem Niveau stehen. Dann wird die Luftpumpe entfernt und einer Quantität Wasser der Eintritt durch den Hahn *p* gestattet.

Hierauf wird das Wasser so lange im Kochen erhalten, bis man glaubt annehmen zu können, dass alle Luft aus *B* durch den Wasserdampf entfernt sei, dann erst wird *p* geschlossen, und nun beginnt der eigentliche Versuch.

Das Volumen des Dampfes wird dadurch bestimmt, dass man den Stand des Quecksilberniveaus in *ii* an einer willkürlichen Theilung bemerkt, welche auf der Röhre *ii* aufgetragen ist. Die Temperatur τ des Dampfes wurde am Thermometer *t*, der Druck (obgleich man diesen eigentlich nicht zu beobachten brauchte) am Manometer *G* abgelesen.

Für Temperaturen, welche niedriger als die Siedetemperatur waren, wurde ein Apparat verwendet, welcher dem eben beschriebenen zwar ähnlich, in manchem Punkte aber von ihm verschieden ist. Figur 94 giebt eine Darstellung desselben in $^1/_{12}$ natürlicher Grösse. Das Ende des Glasrohres *ii* und des Ballons *A* taucht unten in

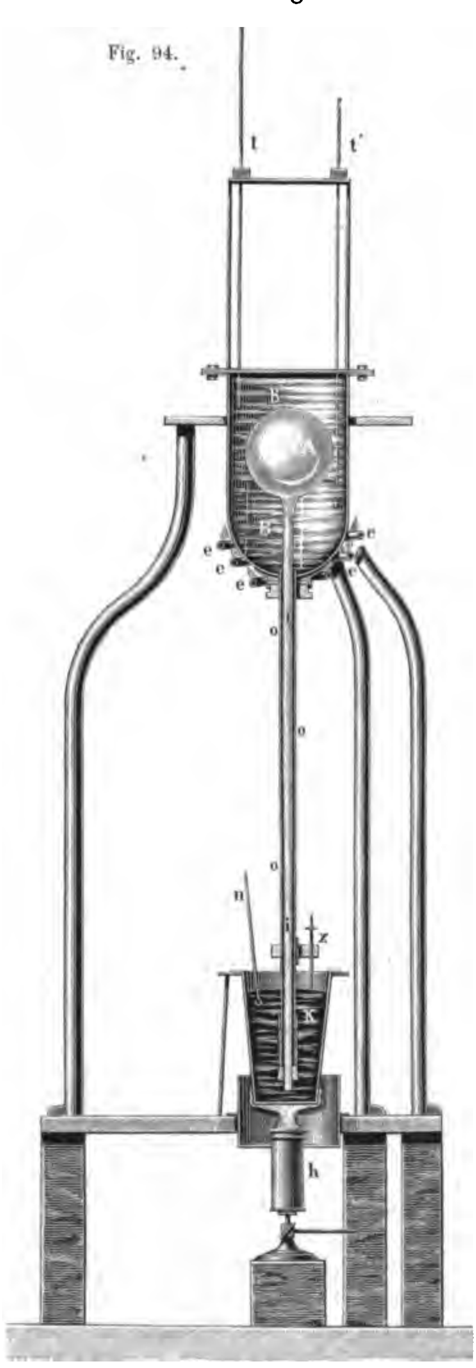


Fig. 94.

ein Quecksilberbad *K*, dessen Oberfläche dem Atmosphärendrucke ausgesetzt ist. Die Niveaudifferenzen des Quecksilbers in der Röhre *ii* des Ballons *A* und in dem Quecksilberbade werden bei verschiedenen Temperaturen abgelesen, und der entsprechende Barometerstand beobachtet. Der Unterschied zwischen beiden Werthen ergiebt den Druck, unter welchem der Dampf in *A* stand.

Die Temperatur, bei welcher alles in *A* eingebrachte Wasser in gesättigten Dampf verwandelt ist, ist diejenige, bei der die Quecksilbersäule, durch welche die Spannkraft des in dem Gefässe *A* befindlichen Dampfes gemessen wird, gerade anfängt von der Höhe derjenigen Quecksilbersäule abzuweichen, welche die Spannkraft f_τ des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur misst. Diese letztere ist ja aber durch die Versuche, zumal Regnault's, sehr genau bekannt.

BB ist wiederum das Kupfergefäss, *oo* die äussere Glasröhre; diesmal ist dieselbe jedoch unten offen und wird erst nach Einführung

der Röhre des Glasgefässes A mit einem Kautschukpfropf verschlossen. Der verstellbare Stift x, dessen Länge genau bekannt war, diente dazu, um den Stand des Quecksilbers im Bade K genau bestimmen zu können. Die Temperatur des Wasserbades wird durch die auf- und niederbeweglichen Thermometer t und t' gemessen. Die Erwärmung des Gefässes B und des Quecksilberbades geschah, wie früher, durch geeignete Gasbrenner eee und h.

Die Behandlung dieses Apparates wird nach dem früher Angeführten vollkommen verständlich sein.

Auf diese Weise wurden die Resultate erhalten, welche in umstehender Tabelle zusammengestellt sind. Daneben stehen die Werthe, welche man erhält, wenn man die Dichte des Wasserdampfes, ausgedrückt in Bruchtheilen derjenigen der Luft, nach Regnault gleich 0,6219 annimmt und voraussetzt, dass der gesättigte Wasserdampf vollkommen dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folge. Zur Berechnung dient die Formel:

$$v = \frac{T \,.\, 760 \,.\, \alpha}{0{,}622 \,.\, 1{,}293 \,.\, f} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 19)$$

worin T die absolute Temperatur, f die bei T^0 stattfindende Spannung des gesättigten Dampfes in Millimetern, α der Ausdehnungscoefficient vollkommener Gase, 1,293 das Gewicht eines Cubikmeters Luft in Kilogrammen ist.

(Tabelle a. f. S.)

Fairbairn und Tate haben aus ihren Versuchen die empirische Formel:

$$s = 0{,}02562 + \frac{17098}{f + 246{,}67} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 20)$$

abgeleitet, welche das Volumen in Cubikmetern giebt, wenn f in Kilogrammen pro Quadratmeter gegeben ist.

Die Zuverlässigkeit der Resultate dürfte in Betracht der grossen Schwierigkeit dieser Experimentaluntersuchung wohl kaum 1 Procent überschreiten.

Schon aus dem Vergleich der umstehenden Tabelle erkennt man, dass die Dämpfe dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase nicht folgen, sondern wesentlich von demselben abweichen. Auf diesen Gegenstand werden wir späterhin ausführlicher zurückkommen.

Temperatur in ° C.	Volumen eines Kilogramm gesättigten Dampfes in Cubikmetern.	
	Beobachtet von Fairbairn und Tate.	Berechnet[1] nach obiger Formel 19).
58,20	8,28	8,38
68,51	5,33	5,41
70,75	4,92	4,94
77,18	3,72	3,84
77,49	3,72	3,79
79,40	3,44	3,52
83,50	3,05	3,02
86,83	2,62	2,68
92,65	2,15	2,18
117,16	0,943	0,991
118,23	0,908	0,961
118,45	0,893	0,954
124,16	0,759	0,809
128,41	0,649	0,718
130,67	0,635	0,674
131,77	0,606	0,654
134,05[2]	0,543	0,613
134,86	0,584	0,602
137,45	0,515	0,562
139,21	0,497	0,537
141,80	0,458	0,502
142,36	0,433	0,495
144,74	0,450	0,466

9. Die specifische Wärme gesättigten Wasserdampfes.

Nachdem nun alle Theile der Formel 9):

$$m = \frac{\partial r}{\partial t} + c_p - \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial t}$$

[1] Berechnet von Clausius, Abhandlungen Bd. I, S. 89.
[2] Diese Zeile hat Clausius in seiner Tabelle ausgelassen.

gefunden worden sind, ist es leicht, die specifische Wärme m des gesättigten Wasserdampfes zu bestimmen. Wir haben nur nöthig nach Gleichung 12):

$$\frac{\partial r}{\partial t} + c_p = 0{,}305,$$

für s' die von Fairbairn und Tate bestimmten Werthe, und für $\frac{\partial f}{\partial t}$ die aus der Tabelle für gesättigte Wasserdämpfe interpolirten Werthe einzusetzen, um die Rechnung ausführen zu können. s ist das Volumen eines Kilogrammes Wasser in Cubikmetern, also 0,001. Auf diese Weise findet man

die specifische Wärme m des gesättigten Wasserdampfes.

Temperatur in °C.	m
58,20	— 1,40
77,49	— 1,26
92,65	— 1,21
117,17	— 1,02
131,77	— 0,90
144,74	— 0,81

Man sieht, dass m von derselben Grössenordnung ist, wie die specifische Wärme unter constantem Drucke. Was aber, fragt man unwillkürlich, bedeutet bei einer specifischen Wärme das negative Vorzeichen?

Um hierüber Aufklärung zu erhalten, gehen wir zurück auf die Differentialgleichung, welche zwischen der latenten Wärme der Verdampfung r, der specifischen Wärme bei constantem Drucke c_p und der Grösse m, d. h. derjenigen Wärmemenge besteht, welche der Gewichtseinheit Dampf zugeführt werden muss, wenn man die Temperatur um 1° erhöht, und den Dampf gleichzeitig um so viel comprimirt, dass derselbe gesättigt bleibt. Als wir diese Gleichung aufstellten, führten wir alle vom Dampf absorbirten Wärmemengen mit positivem Vorzeichen, dagegen alle abgegebenen mit Minuszeichen in die Formel ein. Wenn uns also jetzt die Rechnung für m eine negative Grösse ergiebt, so heisst das, dass bei dem Vorgange, um den es sich handelt, nicht Wärme aufgenommen, sondern abgegeben wird. Dampf also, der sich erwärmt und der gleichzeitig comprimirt wird, muss, wenn er gesättigt bleiben soll, Wärme abgeben. Comprimirt man also Dampf in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle, in welcher der Dampf keine Wärme abgeben kann, so erhitzt sich der Dampf in Folge der Compression auf eine höhere Temperatur als der neuen Spannkraft entspricht, und man erhält

überhitzten Dampf. Wenn man dagegen den Druck gesättigten Dampfes vermindert, muss man ihm Wärme zuführen, wenn er gesättigt bleiben soll. Findet die durch eine Druckverminderung herbeigeführte Expansion des Dampfes in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle statt, so muss sich ein Theil des Dampfes condensiren und auf diese Weise die Wärme hergeben, welche nöthig ist, um den übrigen Dampf im Sättigungszustande zu erhalten.

10. Ueber die Condensation des Wasserdampfes bei dessen Expansion. Versuche von Hirn.

Aus dem Vorhergehenden mussten wir schliessen, dass die Expansion des Wasserdampfes in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle von Condensation begleitet sei. Die Thatsache, dass m eine negative Grösse sei, wurde gleichzeitig von Rankine und Clausius entdeckt; Clausius[1]) gelangte durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes zu diesem Resultate und benutzte für das specifische Volumen des gesättigten Dampfes Werthe, welche er auf theoretischem Wege gefunden hatte; Rankine[2]) dagegen kam durch Betrachtungen zu diesem Schlusse, welche den soeben von uns angestellten ziemlich ähnlich sind. Der Letztere wurde auf eine Untersuchung dieser Frage zuerst dadurch geführt, dass er sich bemühte, die Ursache zur Bildung der Wassermengen zu finden, welche sich in den Cylindern solcher Maschinen ansammeln, die nicht von einem Dampfmantel umgeben sind. Hierbei setzte jedoch Rankine voraus, dass die gesättigten Dämpfe dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgten; das aber ist, wie aus den Versuchen von Fairbairn und Tate hervorgeht, nicht zulässig.

Einige Jahre später (1853) wurde Hirn[3]), ohne von den theoretischen Arbeiten von Clausius und Rankine unterrichtet zu sein, durch seine Untersuchungen über die Dampfmaschine auf die hier behandelte Frage geführt, und gab zuerst einen experimentellen Beweis dafür, dass die Ausdehnung des Wasserdampfes von einer theilweisen Condensation desselben begleitet sei. Ein Kupfercylinder von 2 m Länge und 0,15 m lichter Weite war an beiden Enden mit dicken, durchsichtigen Glasplatten verschlossen; derselbe konnte mit einem Dampfkessel in Verbindung gesetzt werden, in welchem Dampf von hohem Drucke erzeugt

[1]) Clausius in seiner ersten Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie: Ueber die bewegende Kraft der Wärme etc., Abhandlungen Bd. I, S. 47; zuerst veröffentlicht Februar 1850.

[2]) Rankine, On the mechanical action of heat, especially in gases and vapours. Edinburgh Transactions Bd. XX, S. 171 (Gl. 30), gelesen am 4. Februar 1850. Rankine gab gleichzeitig an der citirten Stelle zuerst die physikalische Interpretation des Rechnungsresultates.

[3]) Hirn, Bulletin 133 de la société industrielle de Mulhouse S. 173 und Théorie mécanique de la chaleur, 2. Aufl., Bd. I, S. 140.

wurde. An dem Cylinder befand sich ein Hahn, den man bei Beginn des Versuches ein wenig geöffnet liess, um der Luft und dem Condensationswasser den Abgang zu gestatten. Allmälig erhitzten sich die Wände, und schliesslich füllte sich der Cylinder mit trockenem und gesättigtem Dampfe. Brachte man nun das Auge an das eine Ende des Cylinders, so konnte man jetzt durch den vollkommen durchsichtigen Dampf ohne jedes Hinderniss dahinter befindliche Gegenstände erkennen. Wenn man nun den Dampfzuführungshahn abschloss und dafür plötzlich den anderen Hahn weit öffnete, so sank sofort der Druck auf den der Atmosphäre, bei den Hirn'schen Versuchen z. B. von 5 Atmosphären auf 1 Atmosphäre; gleichzeitig wurde das Innere des Cylinders vollkommen undurchsichtig, und gab somit den deutlichen Beweis, dass die plötzliche Ausdehnung, welche so rasch erfolgte, dass keine Wärmezuführung von aussen stattfinden konnte, von einer erheblichen Condensation des Dampfes begleitet war. Nach wenigen Secunden verschwand die Wolke wieder, und das Innere des Cylinders wurde wieder durchsichtig, weil die Wärme des Metalles (152° C. für 5 Atmosphären) das Wasser, welches sich niedergeschlagen hatte, wiederum in Dampf verwandelte, jetzt aber in Dampf von der Temperatur 100°, da der Druck im Inneren nothwendig nunmehr gleich dem der freien Atmosphäre sein musste.

Diese Condensation eines Theiles des gesättigten Dampfes während einer Ausdehnung desselben spielt eine besonders wichtige Rolle in der Theorie der Dampfmaschinen. Die Unkenntniss dieses Umstandes ist Veranlassung gewesen, dass zumal Regnault [1]) und nach ihm Andere [2]) ein sehr ungünstiges Urtheil über die Dampfmaschine gefällt haben. Es wurde von diesen behauptet, die Dampfmaschine sei einer der unvollkommensten Apparate für Umsetzung von Wärme in Arbeit; doch ist dies ganz und gar nicht zutreffend. Wir wollen fast wörtlich die Kritik wiedergeben, welche Regnault über die Dampfmaschine gegeben hat:

„In einer Dampfmaschine mit vollkommener Expansion, aber ohne Condensator, in welche der Dampf mit einem Drucke von 5 Atmosphären, und folglich mit 152° eintritt und aus derselben in die freie Atmosphäre mit Atmosphärendruck ausströmt, beträgt die Wärmemenge, welche jedes Kilogramm Dampf bei seinem Eintritte in die Maschine enthält, 653 Einheiten, bei seinem Austritte enthält es noch 637 Calorien. Die in Arbeit umgewandelte Wärme beträgt mithin 653 — 637 = 16 Einheiten, d. i. aber nur $^1/_{40}$ von der vom Kessel abgegebenen Wärme. In einer Maschine, welche mit Condensationsvorrichtungen versehen ist und gesättigten Dampf von demselben Drucke von 5 Atmosphären aufnimmt, in deren Condensator aber eine Temperatur von 40 Grad, also eine Spannung von 55 Millimeter Quecksilbersäule herrscht, würde die eingeführte

---

1) Regnault, Mémoires de l'Académie des sciences Bd. XXVI, Einleitung, S. V.
2) Redtenbacher, Der Maschinenbau, Mannheim 1863, Bd. 2, S. 592.

Wärmemenge des Dampfes 653 Einheiten, und die, welche der Dampf im Augenblicke besitzt, in dem er condensirt wird, welche also für die mechanische Wirksamkeit verloren ist, würde 619 Einheiten betragen. Die verwerthete Wärme wäre somit 34 Einheiten, also ein wenig mehr als $^1/_{20}$ der vom Kessel gelieferten Wärme."

In den Versuchen jedoch, welche Hirn [1]) über die Dampfmaschinen anstellte, fand derselbe, dass der Nutzeffect dieser Motoren beträchtlich höher ist, als man nach der vorstehenden Auseinandersetzung Regnault's erwarten darf.

Unter seinen Versuchen finden sich vier, welche unter sich genügend übereinstimmen, und welche sich auf Verhältnisse beziehen, die nahezu vollkommen mit den Voraussetzungen übereinstimmen, von welchen aus Regnault seine Betrachtungen geführt hat, wie dies nachstehende kleine Tabelle zeigt:

Gattung der Maschinen.	Pferdekräfte.	Temperatur		Verhältniss der nützlich verwertheten Wärme.
		des Dampfes in ^{0}C.	des Condensators in ^{0}C.	
Maschine mit einem Cylinder	102	149	31	$^1/_8$
Maschine mit einem Cylinder	102	149	25	$^1/_{10}$
Woolf'sche Maschine . .	102	143	41	$^1/_7$
Woolf'sche Maschine . .	102	143	39	$^1/_8$
Mittel:		146	35	$^1/_8$

Die mittlere Temperatur des Kessels betrug also 146 Grad und die des Condensators 35 Grad. Setzt man voraus, dass vollständige Expansion stattgefunden hätte, so würde die nützlich verwendete Wärme auf Grund der Regnault'schen Betrachtungsweise nur $^1/_{20}$ der überhaupt verausgabten gewesen sein. Vorstehende Tabelle zeigt jedoch, dass dieses Verhältniss $^1/_8$ war, also um mehr als das Doppelte die Grenze überstieg, welche man meinte der Theorie zufolge annehmen zu müssen.

Dieser Widerspruch klärt sich jedoch sofort auf, wenn man beachtet, dass in der Berechnung des nützlichen Wärmeverbrauches der Maschine man ohne jeden Beweis vorausgesetzt hat, dass der Dampf bei seiner Expansion von 5 Atmosphären bis zu dem Enddrucke von einer Atmosphäre gesättigt und trocken geblieben sei. Wir wissen hingegen, dass eine solche Ausdehnung von einer theilweisen Condensation begleitet ist, so dass der ausströmende Dampf, oder, richtiger gesagt, das ausströmende

[1]) Hirn, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur, 2. Aufl., S. 28.

Gemisch von Flüssigkeit und Dampf eine beträchtlich geringere Wärmemenge mit sich führt, als die war, welche wir in Rechnung gezogen haben. Man erkennt unter Berücksichtigung des Vorhergehenden, dass die Dampfmaschine sogar der theilweisen Condensation während der Expansion den weitaus grösseren Theil ihrer bewegenden Kraft verdankt. Die Wichtigkeit der Folgerungen, welche sich aus der Berechnung des Werthes der specifischen Wärme m des gesättigten Wasserdampfes ziehen lassen, macht es wünschenswerth, diese Grösse auch für andere Dämpfe zu bestimmen.

Da es jedoch zur Zeit noch keine ausreichende Bestimmung des specifischen Volumens der gesättigten Dämpfe für andere Flüssigkeiten als für Wasserdampf giebt, so ist man nicht im Stande, sich der Gleichung 18) zu bedienen; man müsste denn gerade das Ausdehnungsgesetz vollkommener Gase für gesättigte Dämpfe als gültig voraussetzen, und dazu ist man ohne experimentelle Grundlage durchaus nicht berechtigt. Die Versuche von Fairbairn und Tate mit Wasserdampf haben ja sogar das Unstatthafte einer solchen Voraussetzung deutlich gezeigt. Wir verschieben daher die Beantwortung dieser Frage so lange, bis wir eine Gleichung entwickelt haben, welche sich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die Dämpfe ergiebt und die uns gestattet, die Lösung der Aufgabe auch ohne Kenntniss dieser Grösse s', des specifischen Volumens des gesättigten Dampfes durchzuführen.

11. Die Schmelzungserscheinungen und die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf dieselben.

Für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand und den entgegengesetzten Vorgang lassen sich genau dieselben Betrachtungen anstellen, welche wir über die Verdampfungserscheinungen vorgenommen haben.

Man kann die normale Schmelztemperatur in gleicher Weise als eine vom äusseren Drucke abhängige Grösse ansehen, wie die normale Siedetemperatur. Die Schmelzung ist meist ebenfalls, wie die Verdampfung, von einer endlichen Vermehrung des Volumens begleitet. Leistet man nun der Vermehrung des Volumens einen Widerstand, so wird die Schmelzung erst bei höheren Temperaturen eintreten können. Die Versuche von Bunsen über Paraffin und Walrath lassen über diese Thatsache keinen Zweifel. Wir haben jedoch später Gelegenheit, auf diese interessanten Beziehungen noch einmal zurückzukommen.

Wiederholt man für die Schmelzungserscheinungen genau dieselben Betrachtungen, die wir über die Verdampfung angestellt haben, so gelangt man zu einer ganz ähnlichen Gleichung.

Wir wollen mit griechischen Buchstaben die auf den festen Zustand bezüglichen Coefficienten bezeichnen. Es soll demnach:

σ das specifische Volumen des festen Körpers,

τ die normale Schmelztemperatur desselben,

ζ die entsprechende latente Wärme der Schmelzung,

Γ_p die specifische Wärme bei constantem Drucke,

η ein Coefficient sein, der dem h in den vorigen Betrachtungen (4, S. 576) analog ist.

Die lateinischen Buchstaben sollen sich wieder auf den flüssigen Aggregatzustand beziehen und dieselbe Bedeutung wie vorher haben. Alsdann lautet die der Gleichung 7) (S. 578) vollkommen entsprechende Formel:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \tau} + \left(\Gamma_p + \eta \cdot \frac{\partial p}{\partial \tau}\right) - \left(c_p + h \cdot \frac{\partial p}{\partial \tau}\right) = \frac{s - \sigma}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial \tau} \quad . \quad 21)$$

Man kann hierin sowohl das mit η als das mit h multiplicirte Glied vernachlässigen. Dass das mit h multiplicirte Glied vernachlässigt werden kann, ist schon früher bemerkt worden. Auch bei festen Körpern ist die durch Compression hervorgebrachte Erwärmung sehr gering (man sehe die Joule'schen Versuche in V, A, 13, S. 517), also ist η ebenfalls eine kleine Grösse. Allerdings ist die bei Compression von festen Körpern entwickelte Wärmemenge beträchtlich grösser als die unter gleichen Verhältnissen bei Compression von Flüssigkeiten entwickelte Wärme.

Für eine erste Annäherung wollen wir jedoch auch $\eta \cdot \frac{\partial p}{\partial \tau}$ vernachlässigen, wir wollen jedoch im Gedächtnisse behalten, dass der hierdurch begangene Fehler beträchtlich grösser ist, als der, den wir früher bei den analogen Betrachtungen begangen haben.

Man hat alsdann:

$$\frac{d \zeta}{d \tau} + \Gamma_p - c_p = \frac{s - \sigma}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial \tau} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 22)$$

Diese Gleichung ist zunächst für den häufigst vorkommenden Fall aufgestellt, dass nämlich das Volumen beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand wächst, dass also $s - \sigma$ positiv ist; dieselbe ist jedoch in gleicher Weise für die übrigen Fälle gültig, in denen die Körper sich, wie z. B. Wasser, beim Schmelzen zusammenziehen.

Es war vorauszusagen, und die Erfahrung hat die vollständige Bestätigung hierfür geliefert, dass für gewöhnlich durch eine Vermehrung des Druckes die Schmelztemperatur erhöht wird. Wenn sich das Vorzeichen von $s - \sigma$ ändert, so muss demnach, da das Vorzeichen der linken Seite der Gleichung 22) immer negativ ist, das Zeichen von $\frac{\partial p}{\partial \tau}$ in das entge-

gengesetzte übergehen, und die Gleichung wird ungeändert bleiben. Die linke Seite von Gleichung 22) bleibt aber immer negativ, weil die specifische Wärme der geschmolzenen Substanz immer beträchtlich grösser [1]) als die des Körpers im festen Zustande ist. $\Gamma_p - c_p$ ist also immer eine negative Grösse, gegen welche der sehr geringe Betrag des Gliedes $\frac{\partial \zeta}{\partial \tau}$ gar nicht in Betracht kommt.

Für Körper mit abnormem Verhalten muss demnach die Schmelztemperatur durch eine Druckvermehrung erniedrigt werden.

12. Ueberschmelzung.

Auch bei dieser Art von Aggregatsänderungen kann eine ähnliche Abweichung eintreten, wie wir dieselbe bei den Erscheinungen der Verdampfung beobachtet haben. Es sind dies die bekannten Erscheinungen der Ueberschmelzung. Man bezeichnet mit diesem Ausdrucke die Thatsache, dass Körper weit unterhalb ihres Erstarrungspunktes noch flüssig bleiben können. Zuerst haben Fahrenheit (1715) und Blagden diese Erscheinung wahrgenommen, später wurde dieselbe von Despretz bestätigt, und in neuerer Zeit hat noch Dufour [2]) nach der schon früher bei den Siedeverzügen besprochenen Methode genauere Beobachtungen hierüber angestellt.

Die Flüssigkeiten, mit denen der letztere arbeitete, wurden durch ein flüssiges Mittel von gleicher Dichte frei schwebend erhalten, welches sich nicht mit der Versuchsflüssigkeit mischte, und dessen Erstarrungspunkt beträchtlich tiefer lag als der derjenigen Substanz, welche untersucht werden sollte. Wenn er die Temperatur recht allmälig sinken liess, konnte er Wasser in einem Gemisch von Mandelöl und Chloroform bis — 20° abkühlen, ohne dass es erstarrte, Schwefel und Phosphor, deren Schmelzpunkte respective 111 und 44 Grad sind, konnte er in Chlorzinklösungen von gleichem specifischem Gewichte noch bei 20° flüssig erhalten; das Naphtalin, welches gewöhnlich bei 79° schmilzt, wurde im Wasser, mit dem es gerade gleiche Dichte besitzt, noch bei 40° in flüssigem Zustande beobachtet. Man könnte diese Beispiele noch nach Belieben vermehren. In allen diesen Fällen tritt sofort eine Erstarrung der überschmolzenen Substanz ein, wenn man die Tropfen mit einem festen Stücke derselben Substanz in Berührung bringt. Aus diesen Versuchen kann man schliessen, dass es für alle Körper ein bestimmtes Temperaturintervall giebt, dessen obere Grenze die normale Schmelztempe-

---

[1]) Specifische Wärme: Wasser, fest 0,50, flüssig 1,00, Blei, fest 0,03, flüssig 0,04, Schwefel, fest 0,20, flüssig 0,23 etc.

[2]) Bibliothèque universelle de Genève 1861, Bd. X, S. 346, und Bd. XI, S. 22, ausserdem: Annales de Chim. et de Phys. 1863, Bd. LXVIII, S. 370.

ratur ist, innerhalb dessen die betreffende Substanz sowohl im festen als im flüssigen Zustande bestehen kann, jedoch ist hierbei der feste Aggregatszustand derjenige unter den beiden Molekularanordnungen, in welchem sich die Molekülen in stabilerem Gleichgewichte befinden.

Aus diesen Erscheinungen ergiebt sich, dass also auch die latente Wärme der Schmelzung eine in demselben Sinne veränderliche Grösse ist, wie die latente Wärme der Verdampfung. Wasser von — 10 Grad, welches sich in Eis verwandelt, entbindet eine Wärmemenge, welche von der verschieden ist, welche entwickelt wird, wenn Wasser bei 0° fest wird. Man kann für die latente Wärme der Schmelzung eine Beziehung aufstellen, welche der ähnlich ist, die wir für die latente Wärme der Verdampfung aufgestellt haben. Bezeichnet ζ_τ die normale latente Wärme der Schmelzung bei einem Drucke p und der entsprechenden Temperatur τ, und $N_{\tau-\theta, p}$ die latente Schmelzwärme, welche entwickelt wird, wenn der Körper, statt bei τ, bei einer niedrigeren Temperatur $\tau - \theta$, unter den Druck p fest wird, so muss [1]):

$$\zeta_\tau + \int_{\tau-\theta}^{\tau} \Gamma_p \,.\, d\tau = \int_{\tau-\theta}^{\tau} c_p \,.\, d\tau + N_{\tau-\theta, p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 23)$$

sein. Da nun c_p allgemein grösser als Γ_p ist, so muss auch ζ_τ grösser als $N_{\tau-\theta, p}$ sein, die normale latente Schmelzwärme ist also ein Maximum, welches die latente Schmelzwärme erreicht, wenn man den flüssigen Körper bei der dem herrschenden Drucke entsprechenden normalen Erstarrungstemperatur fest werden lässt [2]).

13. Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf den Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand.

Auch bei den Untersuchungen, welche sich mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes über die Aenderungen des Aggregatzustandes anstellen lassen, beginnen wir mit dem Uebergange aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand. Wir verwenden wiederum (man sehe Fig. 95) denselben Kreisprocess $ABCD$, der uns schon früher bei Anwendung des ersten Hauptsatzes auf dieselbe Gattung von Erscheinungen gedient hat.

Die äussere Arbeit L_e, welche bei einmaligem vollständigem Durchlaufen des Kreisprocesses $ABCD$ geleistet wurde, betrug (man sehe S. 575, Gl. 3):

$$L_e = \Delta\pi \,.\, (s' - s) \frac{\partial f}{\partial \tau} \cdot d\tau.$$

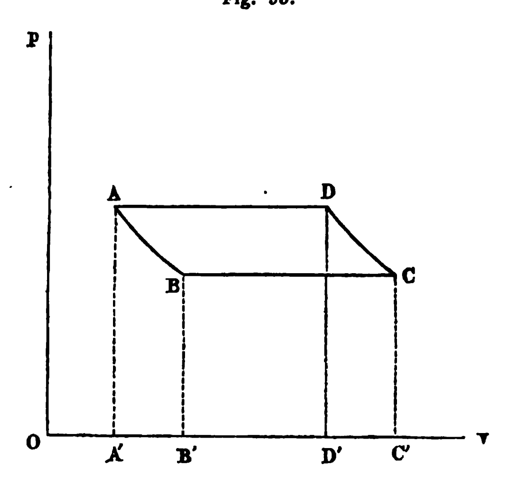
---

1) Man sehe die ganz analogen Betrachtungen bei den Siedeverzugserscheinungen.

2) Eine ähnliche Gleichung hat auch Person aufgestellt. Annales de chim. et de phys. 1847, 3. Serie, Bd. XXI, S. 295.

Hierin war $\varDelta\pi$ das längs AB in Dampf verwandelte Flüssigkeitsgewicht, s' das Volumen der Gewichtseinheit Dampf, s das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit, f die Spannkraft des bei τ^0 gesättigten

Fig. 95.



Dampfes. Die von der Wärmequelle entnommene und nach dem Abkühlungsapparat übertragene Wärmemenge ist (man sehe ebenfalls S. 575), wenn man die unendlich kleinen Grössen höherer Ordnung vernachlässigt: $r \,.\, \varDelta\pi$. Nach dem zweiten Hauptsatze ist aber:

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1},$$

oder wenn man beiderseitig mit $\frac{T}{Q_1}$ multiplicirt, 1 subtrahirt und auf gleiche Nenner bringt:

$$\frac{Q - Q_1}{Q_1} = \frac{T - T_1}{T_1}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 24)$$

wobei Q die gesammte, dem wärmeren Körper, dessen Temperatur T ist, entzogene, Q_1 die auf dem Abkühlungsapparate, dessen Temperatur T_1 ist, abgesetzte Wärme bedeutet.

$Q - Q_1$ ist die in Arbeit verwandelte Wärme, dieselbe ist also nach dem ersten Hauptsatze gleich $\frac{L_e}{J}$. Q_1 ist, wie schon erwähnt, gleich $r \,.\, \varDelta\pi$; T_1 ist in unserem Falle:

$$T_1 = 1 + \alpha \,.\, \tau$$

und T ist:

$$T = 1 + \alpha \,.\, (\tau + d\tau).$$

Setzt man die für den vorliegenden Fall gültigen Werthe in 24) ein, so erhält man:

$$\frac{\Delta \pi \,.\, (s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial \tau} \cdot d\tau}{J \,.\, r \,.\, \Delta \pi} = \frac{d\tau}{\frac{1}{\alpha} + \tau}.$$

Wenn man $\frac{1}{\alpha} + \tau = T$ einführt und berücksichtigt, dass:

$$d\tau = d\,T,$$

und somit:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial f}{\partial T}$$

ist, ergiebt sich:

$$\frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{r}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 25)$$

und diese Gleichung ist das wichtigste und fruchtbringendste Resultat, auf welches bis jetzt die mechanische Wärmetheorie in ihrer Anwendung auf Dämpfe geführt hat.

Diese Gleichung wurde von Clapeyron [1]) schon aus den Resultaten der Carnot'schen Arbeiten, also aus der frühesten Form des zweiten Hauptsatzes, welche (man sehe Abschn. IV, C, I, S. 391) noch auf falschen Vorstellungen beruhte, abgeleitet. Diese Formel benutzte Clapeyron, um unter der falschen Annahme, dass die gesättigten Dämpfe dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgten, die damals noch unbekannte Temperaturfunction $\frac{T}{J}$ (damals Carnot'sche Function C genannt) zu berechnen. Clapeyron bediente sich der damals bekannten Zahlen für die latente Wärme der Verdampfung r und leitete $\frac{\partial f}{\partial \tau}$ aus der Spannungscurve der Dämpfe ab. Für s' aber bediente er sich der mit Hülfe der Mariotte und Gay-Lussac'schen Gesetze aus den beobachteten Werthen berechneten Dampfdichte. Späterhin wiederholte Thomson [2]) dieselbe Rechnung unter gleichen Voraussetzungen für Wasserdampf.

Später stellte Helmholtz [3]) 1847 in seiner classischen Arbeit: „Ueber die Erhaltung der Kraft" auf Grund eines Vergleichs zweier von Holtzmann [4]) und Clapeyron aufgestellter Gleichungen die Beziehung auf, dass die Carnot'sche Function C:

$$C = \frac{\alpha + t}{J}$$

sei, eine Vermuthung, die auch schon früher von Joule mehrfach ausge-

---

[1]) Clapeyron, Ueber die bewegende Kraft der Wärme. Journ. de l'école polytechnique Bd. XIV, 1834, und Pogg. Ann. Bd. LIX, S. 352.

[2]) Thomson, Edinburgh Transactions Bd. XX, S. 270.

[3]) Helmholtz, Erhaltung d. Kraft S. 47.

[4]) Holtzmann, Ueber die Wärme und Elasticität der Dämpfe, 1845.

sprochen worden war. Der Nachweis aber, dass diese mehrfach vermuthete Beziehung wirklich die richtige sei, ist, wie schon wiederholt erwähnt, erst von Clausius in dessen erster Abhandlung (1850): „Ueber die bewegende Kraft der Wärme etc." [1]) gegeben worden. Genauere Angaben über diese historischen Verhältnisse werden wir in dem geschichtlichen Theile dieses Buches am Schlusse des zweiten Bandes geben.

Die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die gesättigten Dämpfe hatte uns bekanntlich auf die Gleichung 7) (S. 578):

$$\frac{\partial r}{\partial T} + \left(c_p + h \cdot \frac{\partial f}{\partial T}\right) - \left(c_p' + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial T}\right) = \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T}$$

geführt. Setzt man nun für:

$$c_p' + h' \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = m \quad \ldots\ldots\ldots \quad 26)$$

und:

$$c_p + h \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = \mu, \quad \ldots\ldots\ldots \quad 27)$$

so ist m die schon früher mehrfach besprochene specifische Wärme des gesättigten Dampfes; μ ist dann eine Grösse, welche nur äusserst wenig von der specifischen Wärme der Flüssigkeit bei constantem Drucke verschieden ist, wir wollen μ die specifische Wärme der siedenden Flüssigkeit nennen.

Dann geht obige Gleichung über in:

$$\frac{\partial r}{\partial T} + \mu - m = \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T}, \quad \ldots\ldots \quad 28)$$

und wenn man diese Gleichung [2]) zu der aus dem zweiten Hauptsatze abgeleiteten 25) addirt, erhält man:

$$\frac{\partial r}{\partial T} + \mu - m = \frac{r}{T}; \quad \ldots\ldots\ldots \quad 29)$$

diese kann für eine der beiden Hauptgleichungen für Dämpfe 25) oder 28) gesetzt werden.

14. Berechnung der Dichte des gesättigten Wasserdampfes aus Gleichung 25).

Die Gleichung 25), auf welche der zweite Hauptsatz führt:

$$\frac{r}{T} = \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T}$$

---

[1]) Clausius, Abhandl. Bd. I, S. 56.

[2]) Diese beiden Gleichungen sind zuerst von Clausius gefunden worden; man sehe: Ueber die bewegende Kraft der Wärme, Abhandlungen Bd. I, S. 38, Gl. III) und 8) (Februar 1850).

kann unter Anderem auch dazu dienen, das specifische Volumen der gesättigten Dämpfe aus der latenten Wärme und den Spannkraftstabellen abzuleiten.

Es wäre:

$$s' = \frac{J \cdot r}{T \cdot \frac{\partial f}{\partial T}} + s \quad \ldots\ldots\ldots \quad 30)$$

Da nur für Wasserdampf experimentelle Bestimmungen vorliegen, so hat es auch nur für diese Substanz ein Interesse, die Grösse s' hier zu berechnen. Bedient man sich für r des von Clausius [1]) nach den Regnault'schen Zahlen gegebenen Ausdruckes:

$$r = 606{,}5 - 0{,}708\, t \quad \ldots\ldots\ldots \quad 31)$$

und entnimmt die Werthe $\frac{\partial f}{\partial T}$ in der schon früher (S. 596) angedeuteten Weise den Regnault'schen Tabellen oder durch Interpolation der von uns für gesättigten Wasserdampf gegebenen Tabelle, so erhält man:

(Siehe Tabelle auf nebenstehender Seite.)

Diese Tabelle zeigt, dass die mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes berechneten Werthe in höchst befriedigender Weise mit den von Fairbairn und Tate auf experimentellem Wege bestimmten übereinstimmen, dagegen weichen die nach dem combinirten Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze bestimmten Zahlen wesentlich von beiden ab [2]). — Allerdings giebt für Temperaturen über dem Siedepunkte die Rechnung nach Formel 30) Zahlen, welche meist etwas grösser sind als die von Fairbairn und Tate beobachteten. Da sich gegen die zur Berechnung dienenden Zahlen wenig einwenden lässt, so wird wohl ein kleiner constanter Beobachtungsfehler vorhanden sein, den neue Experimentaluntersuchungen zu ermitteln und zu beseitigen haben würden.

Clausius hatte übrigens mit Hülfe obiger Formel 30) schon im Jahre 1850 das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes berechnet, zu einer Zeit, als man sonst noch ganz allgemein annahm, dass die gesättigten Dämpfe dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgten. Seine Zahlwerthe wurden erst 10 Jahre später durch die Versuche von Fairbairn und Tate in so überraschender Weise bestätigt.

---

[1]) Clausius, Abhandlungen Bd. I, S. 61. Anmerkung zu Gleichung 24) daselbst.

[2]) Später (1862) hat auch Rankine in: On the density of steam, Edinburgh Transactions Bd. XXIII, S. 147 bis 155 die beobachteten Werthe mit der Theorie verglichen und hat fast genau dieselben Zahlen erhalten wie Clausius.

Temperatur.	Volumen eines Kilogramm gesättigten Dampfes in Cubikmetern = s'.		
	Nach Fairbairn und Tate's Beobachtungen s'	Berechnet [1] nach Formel 30) s'	Berechnet nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase, Formel 19).
58°,20	8,275	8,23	8,38
68,51	5,334	5,29	5,41
70,75	4,920	4,83	4,94
77,18	3,723	3,74	3,84
77,49	3,715	3,69	3,79
79,40	3,438	3,43	3,52
83,50	3,051	2,94	3,02
86,83	2,623	2,60	2,68
92,65	2,150	2,11	2,18
117,16	0,943	0,947	0,991
118,23	0,908	0,917	0,961
118,45	0,893	0,911	0,954
124,16	0,759	0,769	0,809
128,41	0,649	0,681	0,718
130,67	0,635	0,639	0,674
131,77	0,606	0,619	0,654
134,05	0,543	0,587	0,613
134,86	0,584	0,569	0,602
137,45	0,515	0,530	0,562
139,21	0,497	0,505	0,537
141,80	0,458	0,472	0,502
142,36	0,433	0,465	0,495
144,74	0,450	0,437	0,466

[1]) Berechnet von Clausius, Abhandlungen Bd. I, Zusatz zur I. Abhandlung, S. 89.

15. Die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes mit Hülfe der Gleichung für Dämpfe.

Es liegt nahe, die Formel 25):

$$\frac{r}{T} = \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T};$$

auf welche uns der zweite Hauptsatz in seiner Anwendung auf die Dämpfe geführt hat, zu verwenden, um aus derselben, in der ja alle Daten auf experimentellem Wege gefunden sind, einen Werth für das mechanische Aequivalent der Wärme, die Grösse J, abzuleiten. Leider sind jedoch nicht alle Daten, welche in dieser Rechnung vorkommen, mit genügender Genauigkeit bekannt.

Die latente Wärme der Verdampfung und die Grösse $\frac{\partial f}{\partial T}$ sind zwar durch die Regnault'schen Untersuchungen mit grosser Sicherheit bestimmt und auch die Grösse s, das specifische Volumen des Wassers, ist durch die Arbeiten von Kopp und Matthiessen mit ausreichender Zuverlässigkeit bestimmt. Dagegen die Grösse s' des specifischen Volumens des gesättigten Dampfes ist uns nur für Wasser durch die Experimentalarbeit von Fairbairn und Tate bekannt. Die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen übersteigt aber sicher nicht, wie wir schon früher erwähnten, ein Procent. Demnach würde auch für das Endresultat einer solchen Rechnung keine grössere Genauigkeit zu erwarten sein.

Zuerst hat Clausius [1]) schon im Jahre 1850 diesen Weg betreten. Dabei verwendete er für s' einen Werth, den er mit Hülfe der Gleichung 19) aus der Dichte des Wasserdampfes für niedrige Temperaturen, aus 0,6235 berechnet hatte. Er fand auf diese Weise $J = 421$ Kilogrammmeter.

Späterhin hat Athanase Dupré [2]) (1864) diesen Gedanken wieder aufgenommen. Derselbe bediente sich jedoch nicht der Untersuchung von Fairbairn und Tate, welche damals schon publicirt war, sondern er verwendete die Zahl 0,622, welche Regnault für die Dichte des Wasserdampfes bei niedrigen Temperaturen gegeben hatte; er fand auf diese Weise für J die Zahl 435.

Hätte Dupré die Zahlen von Fairbairn und Tate benutzt, so würde er unter den nämlichen Verhältnissen einen sehr nahe richtigen Werth für J gefunden haben.

Da wir nach einer abermaligen Bestimmung von J jedoch kein Bedürfniss haben, so wollen wir die Rechnung mit richtigen Grundlagen hier nicht noch einmal wiederholen.

---

[1]) Clausius, Abhandlungen Bd. I, S. 77.

[2]) Dupré, Deuxième mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur, 2. Theil. Ann. de chim. et de phys., 4. Ser., Bd. III, S. 76.

16. Berechnung der specifischen Wärme m des gesättigten Dampfes für verschiedene Flüssigkeiten.

Wenn man die beiden Gleichungen, welche man durch Anwendung des ersten und des zweiten Hauptsatzes auf die Verdampfungserscheinungen erhalten hatte, mit einander verbindet, so erhält man die Formel 29):

$$\frac{\partial r}{\partial T} + \mu - m = \frac{r}{T},$$

und hieraus findet man:

$$m = \frac{\partial r}{\partial T} + \mu - \frac{r}{T}.$$

Hierin kann man ohne wesentlichen Fehler für μ die Grösse c_p setzen, denn unserer Definition (Gleichung 27) gemäss war:

$$\mu = c_p + h \cdot \frac{\partial f}{\partial T}.$$

Denn h, die Temperaturerhöhung der betreffenden Flüssigkeit bei einer Compression durch ein Kilogramm auf einen Quadratmeter, ist eine ungemein geringe Grösse, da aber $\frac{\partial f}{\partial T}$ niemals innerhalb der Temperaturgrenzen, um die es sich hier handelt, sehr beträchtliche Werthe annimmt, so kann das Glied $h \cdot \frac{\partial f}{\partial T}$ ohne merkliche Beeinträchtigung der Genauigkeit vernachlässigt werden.

Da aber bekanntlich die gesammte Verdampfungswärme gleich:

$$\lambda = r + \int_0^t c_p \, . \, d\, T \text{ [1]}$$

ist, so erhält man:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = \frac{\partial r}{\partial T} + c_p.$$

Die Werthe der Gesammtwärme sind für mehrere Flüssigkeiten von **Regnault** sehr sorgfältig ermittelt worden (man sehe S. 582).

r ermittelt man sehr leicht aus der obigen Gleichung, da c_p von **Regnault** stets als einfache, ganze algebraische Function der Tempe-

[1] Bekanntlich ist $dt = dT$.

ratur gegeben ist. Zur Bestimmung von m dient also schliesslich die Gleichung:

$$m = \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{r}{T} \quad \text{. . . . . 32)}$$

1. Wasser.

Hier ist:

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\ t,$$

folglich:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = 0{,}305,$$

ferner:

$$c_p = 1 + 0{,}00004\ .\ t + 0{,}0000009\ .\ t^2;$$

demnach ist:

$$r = 606{,}5 + 0{,}305\ .\ t - \int_0^t \{1 + 0{,}00004\ .\ t + 0{,}0000009\ .\ t^2\}\ .\ dT,$$

oder:

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\ .\ t - 0{,}00002\ .\ t^2 - 0{,}0000003\ .\ t^3.$$

Für diesen letzten Ausdruck hat Clausius vorgeschlagen die Formel:

$$r = 607 - 0{,}708\ .\ t$$

zu verwenden, welche für r sehr nahe dieselben Werthe giebt wie die vorhergehende Gleichung, und für die Rechnung viel bequemer ist.

Führt man diesen Ausdruck in die Formel ein, so erhält man für:

die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes:

$$m = 0{,}305 - \frac{607 - 0{,}708\ .\ t}{274 + t} \quad \text{. . . . . . . 33)}$$

und hieraus findet man folgende Zahlwerthe:

Temperatur.	m
°C.	
0	— 1,908
40	— 1,538
80	— 1,250
100	— 1,130
120	— 1,021
160	— 0,832
200	— 0,675

Führt man in gleicher Weise die Rechnung für andere Flüssigkeiten aus, wobei man die Resultate der Regnault'schen Experimentaluntersuchungen zu Grunde legen muss, so bemerkt man, dass scheinbar die sämmtlichen von Regnault [1]) untersuchten Flüssigkeiten in drei Classen zerfallen. Die erste Classe umfasst solche Flüssigkeiten, für welche m eine negative Grösse ist, deren absoluter Werth mit wachsender Temperatur abnimmt; dazu gehört ausser Wasser Schwefelkohlenstoff, Aceton und Alkohol.

2. Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt 46,25° C.)

Für diese Flüssigkeit giebt Regnault:
die specifische Wärme c_p [2]):

$$c_p = 0{,}23523 + 0{,}0001630 \,.\, t$$

und die gesammte Verdampfungswärme λ:

$$\lambda = 90{,}00 + 0{,}14601 \,.\, t - 0{,}0004123 \,.\, t^2,$$

Hieraus folgt:

$$r = 90{,}00 - 0{,}08922 \,.\, t - 0{,}0004938 \,.\, t^2$$

und endlich:

$$m = 0{,}14601 - 0{,}00082461 \,.\, t - \frac{90 - 0{,}08922 \,.\, t - 0{,}0004938 \,.\, t^2}{274 + t}, \quad 34)$$

woraus sich ergiebt:

die specifische Wärme m des gesättigten Schwefelkohlenstoffdampfes.

Temperatur.	m
°C.	
0	— 0,183
40	— 0,160
80	— 0,143
100	— 0,140
120	— 0,137
150	— 0,132

[1]) Regnault, Mémoires de l'Academie, Bd. XXVI.

[2]) Hirn giebt: Ann. de chim. et de phys. 4. Ser., Bd. X für Schwefelkohlenstoff:

$$c_p = 0{,}22958 + 0{,}0003323 \,.\, t - 0{,}000000215 \,.\, t^2 + 0{,}000000001027 \,.\, t^3.$$

Da diese Formel Werthe giebt, welche mit den von Regnault gefundenen sehr gut übereinstimmen, so haben wir m nur aus den Angaben des Letzteren bestimmt.

3. Aceton (Siedepunkt 56,32° C.).

$$c_p = 0,50643 + 0,000793 \cdot t$$
$$\lambda = 140,50 + 0,36644 \cdot t - 0,000516 \cdot t^2$$
$$r = 140,50 - 0,14000 \cdot t - 0,0009125 \cdot t^2$$

und hieraus:

$$m = 0,36644 - 0,001032 \cdot t - \frac{140,5 - 0,14000 \cdot t - 0,000912 \cdot t^2}{274 + t} \qquad 35)$$

Dies giebt:

die specifische Wärme des gesättigten Acetondampfes.

Temperatur.	m
° C.	
0	— 0,146
40	— 0,100
80	— 0,065
100	— 0,051
140	— 0,040

Für Aceton würde nach Cazin $m = 0$ werden für $t = 202$, nach Dupré für $t = 200°$.

4. Aethyl-Alkohol (Siedepunkt 78,30° C.).

Für λ und r hat Regnault keine Formel, sondern lediglich eine Curve gegeben, da der Alkohol ein besonders unregelmässiges Verhalten zeigte. Da es bekanntlich ungemein schwierig ist reinen Alkohol herzustellen und ausserdem die specifische Wärme des Alkohols oberhalb des Siedepunktes von Regnault nicht experimentell bestimmt worden ist, und eine von Hirn gegebene Formel[1]) für c_p wesentlich abweichende

[1]) Hirn giebt für Alkohol l. c.:

$$c_p = 0,4229 + 0,0054815 \cdot t - 0,00003966 \cdot t^2 + 0,00000020246 \cdot t^3.$$

Aus dieser Formel findet man für c_p:

Temperatur.	Nach Regnault.	Nach Hirn.
° C.		
0	0,547	0,423
40	0,648	0,592
80	0,769	0,711

Resultate ergiebt, so würde man den numerischen Werthen, die man für m fände, kein grosses Zutrauen schenken können. Darüber jedoch, dass innerhalb der Grenzen, welche wir gewöhnlich einzuhalten pflegen, m für Alkohol ebenfalls eine durchaus negative Grösse ist, kann kein Zweifel herrschen. Ungefähr bei 135° würde m den Werth Null erreichen.

5. Aethyläther.

Bis jetzt ist der Aethyläther der einzige Repräsentant der zweiten Gruppe von Flüssigkeiten [1], für welche die specifische Wärme des gesättigten Dampfes positiv ist und bei steigender Temperatur ihrem absoluten Werthe nach zunimmt.

Für die specifische Wärme liegen zwei verschiedene Bestimmungsreihen vor, die eine von Regnault, die andere von Hirn. Die Resultate der beiden Formeln weichen erheblich von einander ab. Es ist: nach Regnault:

$$c_p = 0{,}52901 + 0{,}0005916 \,.\, t,$$

nach Hirn:

$$c_p = 0{,}56396 + 0{,}0015979 \,.\, t - 0{,}000008040 \,.\, t^2 + 0{,}00000007252 \,.\, t^3$$

Ferner nach Regnault:

$$\lambda = 94{,}00 + 0{,}4500 \,.\, t - 0{,}0005556 \,.\, t^2.$$

Hieraus ergiebt sich unter Benutzung des Regnault'schen Werthes für c_p:

$$r = 94{,}00 - 0{,}07900 \,.\, t - 0{,}0008514 \,.\, t^2$$

und:

$$m = 0{,}45 - 0{,}001111 \,.\, t - \frac{94 - 0{,}07900 \,.\, t - 0{,}00085143 \,.\, t^2}{274 + t} \,. \quad 36)$$

Verwendet man dagegen den Werth Hirn's, so findet man:

$$r = 94{,}00 - 0{,}1140 \,.\, t - 0{,}0013545 \,.\, t^2 + 0{,}00000268 \,.\, t^3 - 0{,}0000001813 \,.\, t^4$$

und somit:

$$m = 0{,}45 - 0{,}001111 \,.\, t - \frac{94{,}00 - 0{,}1140 \,.\, t - 0{,}0013545 \,.\, t^2 + 0{,}00000268 \,.\, t^3 - 0{,}00000001813 \,.\, t^4}{274 + t} \quad 37)$$

Hieraus findet man:

---

[1]) Allem Anscheine nach hat Hirn zuerst unter Anwendung der Clausius'schen Formel (29) auf die Ergebnisse, welche Regnault über c_p, λ, r für verschiedene Flüssigkeiten im 26. Bande der Mémoires de l'Académie veröffentlicht hatte, bemerkt, dass Aether und andere Flüssigkeiten sich nicht wie Wasserdampf verhalten. Cosmos, 10. April 1863.

die specifische Wärme des gesättigten Aethylätherdampfes[1].

Temperatur.	m	
	nach Formel 36).	nach Formel 37).
°C.		
0	+ 0,106	+ 0,106
40	+ 0,120	+ 0,126
80	+ 0,128	+ 0,144
120	+ 0,133	+ 0,160

Cazin berechnet unter der nicht zuverlässigen Annahme, dass die Regnault'schen Formeln für λ und r auch noch unter Null gelten, dass m für — 116 Grad gleich 0 sei. Die anderen Flüssigkeiten, deren hier in Betracht kommenden Eigenthümlichkeiten genauer untersucht worden sind: Benzol, Chloroform, Chlorkohlenstoff ($C\,Cl_4$), bilden eine dritte Classe. Für niedrige Temperaturen ist nämlich bei diesen Substanzen m negativ, bei einer gewissen Temperatur wird $m = 0$ und schliesslich erhält man bei hohen Temperaturen für m einen positiven und mit t wachsenden Werth.

6. Benzol (Siedepunkt 80,18° C.).

$$c_p\,[2] = 0{,}3798 + 0{,}00144\,.\,t$$
$$\lambda = 109{,}0 + 0{,}2443\,.\,t - 0{,}0001315\,.\,t^2$$
$$r = 109{,}0 - 0{,}1355\,.\,t - 0{,}0004915\,.\,t^2$$

und hieraus:

$$m = 0{,}2443 - 0{,}000263\,.\,t - \frac{109 - 0{,}1355\,.\,t - 0{,}0004915\,.\,t^2}{274 + t} \qquad 38)$$

und somit:

[1] Wir haben nur für Aether und späterhin für Chlorkohlenstoff ($C\,Cl_4$) auf Grund der Hirn'schen Angaben über die specifische Wärme die Rechnung wiederholt, da für die Uebrigen kaum der numerische Werth, nicht aber das Vorzeichen und der Verlauf von m hierdurch geändert werden würde. Für die beiden erstgenannten Flüssigkeiten war es dagegen von Bedeutung, auch den Hirn'schen Werth zu benutzen, um zu zeigen, dass für Aether nicht das Vorzeichen von m, und für Chlorkohlenstoff nicht die Temperatur, für welche $m = 0$ wird, wesentlich geändert wird, wenn man die abweichenden Zahlen Hirn's. benutzt.

[2] Nach Schüller. Pogg. Ann., Ergänzungsband V, S. 127.

die specifische Wärme des gesättigten Benzoldampfes.

Temperatur.	m
°C.	
0	— 0,155
40	— 0,087
80	— 0,040
112	0,000
120	+ 0,009
160	+ 0,052

Verdet giebt für Benzol unter Annahme des Regnault'schen Werthes für die specifische Wärme für m folgende Tabelle:

Temperatur.	m
°C.	
0	— 0,155
70	— 0,038
140	+ 0,048
210	+ 1,115

Cazin giebt an, dass für Benzol $m = 0$ sei bei 100°, Dupré bei 118°.

7. Chloroform (Siedepunkt 60,18° C.).

Nach Regnault's Bestimmungen ist:

$$c_p = 0{,}23235 + 0{,}0001014 \,.\, t$$

$$\lambda = 67{,}0 + 0{,}1375 \,.\, t$$

$$r = 67{,}0 - 0{,}09485 \,.\, t - 0{,}0000507 \,.\, t^2;$$

hieraus:

$$m\,^{1)} = 0{,}1375 - \frac{67 - 0{,}09485 \,.\, t - 0{,}0000507 \,.\, t^2}{274 + t} \quad . \; . \; 39)$$

Dies giebt für:

[1] Verdet giebt in seiner Théorie mécanique de la chaleur, Bd. 1, S. 261 ebenfalls eine Formel und eine Berechnung der Werthe von m; durch eine Verwechslung der Constanten ist jedoch der von ihm für r benutzte Ausdruck und damit auch der Werth von m nicht unbeträchtlich falsch.

die specifische Wärme des gesättigten Chloroformdampfes.

Temperatur.	m
°C.	
0	— 0,108
40	— 0,065
80	— 0,031
120	— 0,003
125	0,000
160	+ 0,020

Cazin giebt an $m = 0$ für $t = 123{,}5$, Dupré bei 121°.

8. Chlorkohlenstoff (CCl_4) (Siedepunkt 76,52° C.).

Für die specifische Wärme dieser Substanz liegen uns wiederum zwei verschiedene Zahlenwerthe vor:
nach Regnault:

$$c_p = 0{,}1980 + 0{,}0001812 \,.\, t,$$

nach Hirn:

$$c_p = 0{,}1903 + 0{,}0006577 \,.\, t - 0{,}000005819 \,.\, t^2 + 0{,}00000002107 \,.\, t^3.$$

Für λ giebt Regnault:

$$\lambda = 52{,}0 + 0{,}1463 \,.\, t - 0{,}000172 \,.\, t^2$$

Unter Benutzung des Regnault'schen Werthes folgt hieraus:

$$r = 52{,}0 - 0{,}05173 \,.\, t - 0{,}0002626 \,.\, t^2,$$

$$m = 0{,}1463 - 0{,}000344 \,.\, t - \frac{52{,}0 - 0{,}05173 \,.\, t - 0{,}0002626 \,.\, t^2}{274 + t} \qquad 40)$$

Legt man für c_p die Hirn'sche Angabe zu Grunde, so ergiebt sich:

$$r = 52{,}0 - 0{,}044 \,.\, t - 0{,}000501 \,.\, t^2 + 0{,}00000194 \,.\, t^3 - 0{,}00000000527 \,.\, t^4$$

$$m = 0{,}1463 - 0{,}000344 \,.\, t - \frac{52{,}0 - 0{,}044 \,.\, t - 0{,}000501 \,.\, t^2 + 0{,}00000194 \,.\, t^3 - 0{,}00000000527 \,.\, t^4}{274 + t} \qquad 41)$$

Mit Hülfe dieser Formeln findet man:

die specifische Wärme des gesättigten Chlorkohlenstoffdampfes.

Temperatur.	m	
	Nach Formel 40).	Nach Formel 41).
°C.		
0	— 0,044	— 0,047
40	— 0,026	— 0,026
80	— 0,012	— 0,011
120	— 0,002	— 0,001
127	0,000	0,000
160	+ 0,006	+ 0,007

Cazin giebt an, dass $m = 0$ sei für $t = 129^0$, Dupré für $t = 127^0$.

Diese kleinen Tabellen zeigen, dass für sämmtliche untersuchte Körper die Grösse m mit steigender Temperatur wächst; denn eine Abnahme des absoluten Werthes einer negativen Grösse bei zunehmender Wärme ist algebraisch doch ebenfalls als ein Wachsthum anzusehen. Man kann hiernach annehmen, dass es für jede Flüssigkeit eine Temperatur giebt, bei der die specifische Wärme des gesättigten Dampfes Null ist; oberhalb dieser Temperatur ist m positiv, unterhalb ist es negativ [1]).

Am Wasser hatten wir das Beispiel einer Flüssigkeit, bei der m immer negativ war. Wir sahen, welche wichtigen Resultate sich daraus ergaben.

Dagegen wird reiner Dampf, für den m positiv ist, entgegengesetzte Eigenschaften besitzen, als die waren, welche wir am Wasserdampfe kennen gelernt haben; ein solcher Dampf wird sich bei plötzlicher Ausdehnung überhitzen, bei einer raschen Compression zum Theil niederschlagen.

17. Versuche von Hirn und Cazin über das Verhalten der gesättigten Dämpfe bei plötzlicher Compression oder Ausdehnung.

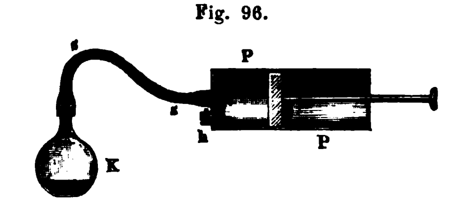
Hirn hat dieses Ergebniss der Theorie an Aether und an Schwefelkohlenstoff experimentell bestätigt.

---

[1]) Nach Angaben von Rankine und Dupré wird, wenn es überhaupt statthaft ist, die Regnault'sche Interpolationsformel für so weite Temperaturintervalle als gültig anzusehen, für Wasserdampf die Temperatur, bei der $m = 0$ ist, ungefähr $+ 520^0$ C. sein. Für Aether $m = 0$ bei $- 116^0$. Dupré, Comptes rendus Bd. 56, S. 960.

Ein genügend widerstandsfähiger Glaskolben K (man sehe Fig. 96), welcher Aether enthielt, wurde mit Hülfe eines biegsamen Schlauches s mit dem Stiefel einer Compressionspumpe P verbunden, welche an ihrem unteren Ende mit einem Hahne h versehen war. Zunächst brachte Hirn

Fig. 96.



den Glaskolben K in heisses Wasser, dessen Temperatur ungefähr 50° betrug und liess den Hahn offen, bis die Luft vollkommen ausgetrieben war; alsdann schloss er den Hahn und tauchte die ganze Pumpe nebst dem Kolben in heisses Wasser; der Kolben wurde in Folge dessen vollends bis auf den weitesten Stand ausgetrieben. Hierauf nahm er den Apparat rasch aus dem Wasser und stiess den Kolben in den Stiefel hinab, und sofort trat im Innern des Glaskolbens eine Condensationswolke auf.

Genau derselbe Versuch wurde hierauf mit Schwefelkohlenstoff wiederholt, also einer Substanz, welche sich nach unseren Rechnungen genau wie Wasser verhielt, d. h. sich bei einer Compression überhitzen musste.

Hirn fand, dass der Dampf von Schwefelkohlenstoff, ganz in Uebereinstimmung mit der Theorie, im Momente der Compression vollkommen durchsichtig blieb. In neuerer Zeit hat Cazin[1]) mit verbesserten Apparaten diese Versuche wiederum aufgenommen; er fand die Temperatur des Zeichenwechsels von m fast ganz entsprechend unseren Rechnungen.

Er fand mit einem Apparate, in welchem er sowohl die Dämpfe plötzlich ausdehnen als comprimiren könnte, die Uebergangstemperatur, bei welcher $m = 0$ war, für:

Chloroform ungefähr bei 130°, berechnet 125°,
Benzin „ „ 120°, „ 112°,

so dass Theorie und Experiment recht gute Uebereinstimmung zeigen.

Bei derjenigen Temperatur, bei welcher die specifische Wärme m des gesättigten Dampfes Null ist, kann der Dampf einer unendlich kleinen Ausdehnung oder Compression unterworfen werden, ohne aufzuhören gesättigt zu bleiben. Früher glaubte man annehmen zu dürfen, dass jeder gesättigte Dampf für jede Temperatur bei Compression oder

---

[1]) Cazin, Mémoire sur la détente et la compression des vapeurs saturées. Comptes rendus, 1866, Bd. LXII, S. 56 und Annales de chim. et de phys., 4. Serie, Bd. 14, S. 374 bis 410.

Ausdehnung immer gesättigt bliebe[1]); wir haben jetzt gesehen, dass dies lediglich ein Ausnahmefall ist; es findet dies nur bei einer einzigen für jeden Dampf charakteristischen Temperatur statt[2]). Bei Temperaturen, welche unterhalb derjenigen liegen, für welche m gleich Null ist, wird die Ausdehnung eine theilweise Condensation, und die Compression eine Ueberhitzung herbeiführen. Bei Temperaturen, welche über derjenigen liegen, für welche $m = 0$ ist, zeigen die Dämpfe das entgegengesetzte Verhalten.

Leider lässt sich die Temperatur, für welche diese Umkehrung des Vorzeichens von m stattfindet, für andere Flüssigkeiten nicht vollkommen sicher mit Hülfe der von uns benutzten Formeln feststellen, da nur für wenige Flüssigkeiten durch Regnault und Hirn die nöthigen empirischen Daten auch oberhalb des Siedepunktes bestimmt sind.

Wir stellen zum Schlusse noch einmal, zum Theil nach unseren Rechnungen, zum Theil nach denen von Cazin und Dupré, die Temperaturen zusammen, für welche die specifische Wärme des gesättigten Dampfes $m = 0$ wird:

Wasser	+ 520°
Schwefelkohlenstoff .	?
Aceton	+ 202°
Alkohol	+ 135° (?)
Aether	— 116°
Benzol	+ 112°
Chloroform	+ 125°
Chlorkohlenstoff . .	+ 127°.

18. Die specifische Wärme des gesättigten Dampfes bei constantem Dampfvolumen.

Unter der specifischen Wärme m des gesättigten Dampfes versteht man bekanntlich diejenige Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit gesättigten Dampfes zugeführt werden muss, damit die Temperatur desselben um einen Grad steigt, während man Druck und Volumen in der Weise ändert, dass der Dampf gesättigt bleibt. Man denkt sich bei dieser Definition die betrachtete Gewichtseinheit Dampf von ihrem Zusammenhange mit der Flüssigkeit losgelöst, oder könnte wenigstens annehmen, dass dies geschehen sei, da die Berührung des Dampfes mit der Flüssigkeit nicht zur erneuten Herstellung des Sättigungszustandes erforderlich ist. Da bei diesem Vorgange, durch den m definirt wird, lediglich das Dampfgewicht constant bleibt, so könnte man mit einem vollständigeren

---

[1]) Pambour's Dampfmaschinentheorie beruhte auf dieser Annahme.

[2]) Man vergleiche auch: Clausius, Ueber das Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung unter verschiedenen Umständen. Abhandlungen Bd. 1, S. 102 bis 114.

und charakteristischen Ausdrucke m die specifische Wärme des gesättigten Dampfes bei constantem Dampfgewichte nennen. Sowie man aber diese zutreffendere Definition annimmt, drängt sich sofort der Gedanke auf, ob es nicht auch eine specifische Wärme bei constantem Dampfvolumen geben könne. Der Bildung dieses Begriffes steht aber nicht das Mindeste entgegen. Wir wollen diese neue Grösse mit $\mathfrak{M}_v$ bezeichnen. Dann ist $\mathfrak{M}_v$, die specifische Wärme des gesättigten Dampfes bei constantem Dampfvolumen, diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur der Volumeneinheit gesättigten Dampfes um einen Grad zu erhöhen, während dieser Dampf gesättigt bleibt und soviel neuer Dampf gebildet wird, dass das Volumen ungeändert bleibt.

Diese neue specifische Wärme kann also nicht auf die Gewichtseinheit, sondern muss auf die Volumeneinheit bezogen werden [1]). Die Grösse $\mathfrak{M}_v$ kann leicht bestimmt werden.

Die Volumeneinheit gesättigten Dampfes besitzt bei T Grad das Gewicht $\frac{1}{s'}$, wenn s' das specifische Volumen des gesättigten Dampfes bedeutet. Um diese $\frac{1}{s'}$ Kilogramm gesättigten Dampf in gesättigten Dampf von $T + dT$ Grad zu verwandeln, sind $\frac{m}{s'} \cdot dT$ Calorien erforderlich. Das Volumen dieser Dampfmenge ist bei $T + dT$ Grad aber gleich:

$$1 + \frac{1}{s'} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} \cdot dT.$$

Um aufs Neue das Volumen 1 herzustellen, müssen bei $T + dT$ Grad:

$$-\frac{1}{s'} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} \cdot dT$$

Volumeneinheiten neuer Dampf gebildet werden. Das Gewicht dieses neu zu bildenden Dampfes beträgt:

$$-\frac{1}{(s')^2} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} \cdot dT,$$

und die hierzu erforderliche Wärmemenge ist:

$$-\frac{r}{(s')^2} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} \cdot dT.$$

Bei diesen Bestimmungen sind immer Glieder höherer Ordnungen vernachlässigt worden.

---

[1]) J. J. Müller definirt in seiner Arbeit: „Ueber die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe. Pogg. Ann., Jubelbd. S. 227 bis 234“ allerdings eine auf die Gewichtseinheit bezogene specifische Wärme des gesättigten Dampfes bei constantem Dampfvolumen. Es scheint mir dies aber nicht zulässig zu sein, da das Dampfgewicht während des Erwärmungsprocesses in diesem Falle nicht gleich der Einheit bleiben kann.

Die Summe dieser beiden soeben bestimmten Wärmemengen ist gleich $\mathfrak{M}_v \, . \, d\,T$, denn es ist diejenige Wärmemenge, welche der Volumeneinheit gesättigten Dampfes zugeführt werden muss, damit die Temperatur des gesättigten Dampfes bei constantem Dampfvolumen um $d\,T$ steigt. Wir erhalten demnach:

$$\mathfrak{M}_v \, . \, d\,T = \frac{m}{s'} \cdot d\,T - \frac{r}{(s')^2} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} \cdot d\,T,$$

oder:

$$\mathfrak{M}_v = \frac{1}{s'} \cdot \left(m - \frac{r}{s'} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 42)$$

Für Wasser ist die Grösse $\mathfrak{M}_v \, . \, s'$ von J. J. Müller für einige Temperaturen berechnet und mit den zugehörigen Werthen von m zusammengestellt worden.

Es ist für:

gesättigten Wasserdampf:

$t = T - 274$	m	$\mathfrak{M}_v \, . \, s'$
0	— 1,916	+ 39,496
50	— 1,465	+ 25,000
100	— 1,133	+ 16,873
150	— 0,879	+ 11,358
200	— 0,676	+ 7,971

Die Grösse $\mathfrak{M}_v$ nimmt bei wachsender Temperatur stetig ab und geht schliesslich in die auf die Volumeneinheit bezogene specifische Wärme bei constantem Volumen der Substanz im Gaszustande [1]) über. Dieser Uebergang vollzieht sich bei der kritischen Temperatur der Substanz; gleichzeitig verliert alsdann die Grösse $\mathfrak{M}_v$ ihre physikalische Bedeutung, weil jenseits der kritischen Temperatur von gesättigtem Dampfe nicht mehr die Rede sein kann.

C. Ueber das Ausströmen von Dämpfen.

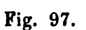
1. Wenn gesättigter Dampf unter seinem eigenen Drucke ausströmt, überhitzt er sich.

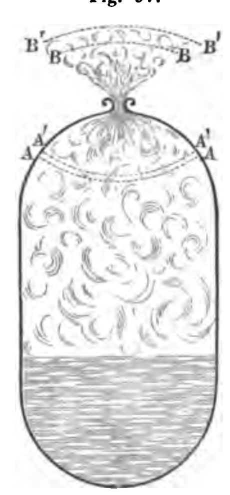
Wir wollen hier noch eine Untersuchung anfügen, welche ebenfalls mit dem Vorzeichen von m in Beziehung steht. Aus der Thatsache, welche fast gleichzeitig von Clausius und Rankine entdeckt wurde,

[1]) Ueber diesen Begriff und den der kritischen Temperatur sehe man V, B, 10, S. 598.

dass gesättigter Wasserdampf sich bei einer Ausdehnung zum Theil condensire, glaubte William Thomson [1]) schliessen zu können, dass, wenn ein Dampfstrahl bei hohem Drucke durch eine enge Oeffnung aus einem Dampfkessel entweiche, derselbe sich bei seiner Ausdehnung zum Theil condensiren, seine Durchsichtigkeit verlieren und heftigen Nebel bilden müsse. Die Beobachtung ergab jedoch, dass der Strahl durchsichtig blieb und auf der Hand nur ein Gefühl sanfter Wärme hervorbrachte. Der Dampfstrahl zeigte also dasselbe Verhalten, welches man sonst an trockenen und heissen Gasen wahrnimmt. Wir wollen dieses eigenthümliche Verhalten, welches der Dampf unter den vorliegenden Umständen zeigt, etwas näher untersuchen.

Wir betrachten ein Gefäss (siehe beistehende Figur 97), welches gleichzeitig Wasser und Dampf enthält; eine kleine Oeffnung gestattet dem Dampfe zu entweichen, während das Wasser fortwährend erhitzt und unaufhörlich im Sieden erhalten wird. Der entwichene Dampf soll also stets durch neu gebildeten ersetzt werden. Dann wird ziemlich bald ein stationärer Zustand eintreten, und wir wollen annehmen, dass derselbe bereits eingetreten sei, wenn wir mit unseren Untersuchungen beginnen. Wenn die Ausströmungsöffnung genügend eng ist, so wird das Gleichgewicht nur auf sehr geringe Entfernung von der Oeffnung im Innern des Gefässes gestört sein; man kann sich daher im Innern des Gefässes eine Oberfläche AA construirt denken, längs welcher der Dampf bei der Temperatur der siedenden Flüssigkeit gesättigt ist, und nur eine unmerkliche lebendige Kraft besitzt. Man kennt zwar die Form des Strahles nicht, aber man weiss, dass sich der Dampf erst in beträchtlicher Entfernung von der Oeffnung mit atmosphärischer Luft mischt; man kann sich daher auch ausserhalb des Gefässes eine Fläche BB gezogen denken, in welcher der Dampf noch nicht mit Luft gemischt ist, aber bereits den Druck der äusseren Luft erreicht hat. Wir wollen nun untersuchen, was innerhalb eines unendlich kleinen Zeitraumes in dem zwischen die Flächen AA und BB eingeschlossenen Raume geschieht. Eine Dampfmenge, deren Gewicht $d\pi$ sein mag, überschreitet die Fläche AA und nimmt bei der Temperatur T_1 einen Raum $s_1' \, . \, d\pi$ ein, welcher zwischen AA und einer unendlich benachbarten Fläche $A'A'$ gelegen sein mag, wenn s_1' das Volumen der Gewichtseinheit des bei der


Fig. 97.



[1]) In einem Briefe an Joule weist W. Thomson darauf hin, dass man die Hand ohne Gefahr in einen aus dem Sicherheitsventil eines Hochdruckkessels ausströmenden Dampfstrahl hineinstecken könne. Phil. Mag. Bd. XXXVII, S. 387 und Pogg. Ann. Bd. 81, S. 477.

Temperatur T_1 gesättigten Dampfes bezeichnet. Nennen wir nun f_1 die Maximalspannung des Dampfes bei der Temperatur T_1, so ist die während des betrachteten unendlich kleinen Zeitraumes geleistete Arbeit gleich:

$$f_1 \,.\, s_1' \,.\, d\pi.$$

Während derselben Zeit geht, wenn der stationäre Zustand erreicht ist, ein gleiches Dampfgewicht $d\pi$ durch die Fläche BB hindurch. Bezeichnen wir nun mit u das specifische Volumen des Dampfes auf der Fläche BB, so entspricht diese Dampfmenge $d\pi$ einem Volumen $u \,.\, d\pi$, welches am Schlusse des verflossenen unendlich kleinen Zeitraumes sich zwischen der Fläche BB und einer unendlich benachbarten Fläche $B'B'$ befinden wird. Die von dem äusseren Drucke geleistete Arbeit ist $- p \,.\, u \,.\, d\pi$. Die algebraische Summe dieser beiden Arbeiten:

$$f_1 \,.\, s_1' \,.\, d\pi - p \,.\, u \,.\, d\pi$$

muss, nach dem Principe von der Constanz der Energie, gleich der Aenderung der kinetischen und der calorischen Energie der betrachteten Masse sein. Wenn der gleichförmige Bewegungszustand bereits eingetreten ist, so befindet sich die zwischen AA und BB enthaltene Masse immer in demselben Zustande, wie in dem von uns betrachteten Zeitabschnitte, obgleich in jedem Augenblicke andere Dampfmengen zwischen diesen beiden Grenzflächen enthalten sind. Man braucht daher nur die nicht gemeinschaftlichen Theile AA' und BB' zu betrachten, welche beide dieselbe Menge $d\pi$ Substanz enthalten. Die Aenderung der totalen Energie der Gesammtmasse besteht: 1) aus der äusseren Energie $\frac{w^2}{2g} \,.\, d\pi$, welche der Dampfstrahl annimmt, wenn man mit w die mittlere Ausströmungsgeschwindigkeit auf der Fläche BB bezeichnet; 2) der Aenderung $U \,.\, d\pi$, welche die innere Energie des Dampfes von der Fläche AA bis zur Fläche BB erleidet; 3) der Aenderung $J \,.\, Q \,.\, d\pi$ der calorischen Energie. Diese letztere rührt von dem Wärmeüberschuss Q der von aussen mitgetheilten über die durch die Reibung an der Ausflussöffnung erzeugte Wärme her, welche dem Dampfe nicht wieder ersetzt worden ist.

Man hat mithin die Gleichung:

$$f_1 \,.\, s_1' - p \,.\, u = \frac{w^2}{2g} + U + J \,.\, Q,$$

oder:

$$f_1 \,.\, s_1' - p \,.\, u - \frac{w^2}{2g} - U - J \,.\, Q = 0.$$

Nimmt man an, dass die Oeffnung sehr klein sei, so kann man annehmen, dass beim Ausströmen weder Wärme von aussen zugeführt, noch an äussere Körper abgegeben wird; vernachlässigen wir auch noch die Reibung, so wird die Grösse Q Null sein. Jedenfalls ist Q meist eine Grösse, die im Vergleich zu den übrigen vernachlässigt werden kann. Dann geht die Gleichung in die folgende über:

$$\frac{w^2}{2g} + p \cdot u - f_1 \cdot s_1' + U = 0 \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

Wir wollen nun die einzelnen Grössen berechnen und zunächst annehmen, dass die Sättigung während des Ausströmens fortbestehe; es ist dies die einfachste und gleichzeitig natürlichste Annahme, wenn man bedenkt, dass der Dampf erfahrungsmässig an der Ausströmungsöffnung vollkommen durchsichtig bleibt und man ihn nur durch sein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen von der umgebenden atmosphärischen Luft zu unterscheiden im Stande ist. Wir wollen also voraussetzen, dass der Dampf gesättigt bleibe, bis er den Druck p erreicht.

Demnach wird der Dampf auf der Fläche BB die Temperatur T_2 besitzen, welche dem Drucke p als Maximalspannung entspricht, und für u können wir s_2', d. i. das Volumen der Gewichtseinheit des bei T_2 gesättigten Dampfes setzen.

Demnach wird sich die Gleichung schreiben lassen:

$$\frac{w^2}{2g} + p \cdot s_2' - f_1 \cdot s_1' + U = 0 \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

Hierin bedeutet U die Aenderung, welche die innere Energie erfährt, wenn Dampf, welcher bei T_1 gesättigt war, in ein gleiches Gewicht Dampf übergeht, der bei T_2 gesättigt ist. Um diese Zustandsänderung herbeizuführen, muss man dem Dampfe eine Wärmemenge q' zuführen, welche gleich:

$$q' = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot dT$$

ist. Gleichzeitig leistet der Dampf eine äussere Arbeit L, welche gleich:

$$L = \int_{T_1}^{T_2} f \cdot ds'$$

ist. Die Aenderung der inneren Energie hängt lediglich von diesen beiden Grössen ab; denn bekanntlich ist (Abschn. II, §. 25, S. 216):

$$J \cdot q' = U + L.$$

Demnach ist:

$$J \cdot \int_{T_1}^{T_2} m \cdot dT = U + \int_{T_1}^{T_2} f \cdot ds',$$

und folglich:

$$U = J \cdot \int_{T_1}^{T_2} m \cdot dT - \int_{T_1}^{T_2} f \cdot ds'.$$

Für das zweite Integral kann man auch schreiben:

$$\int_{T_1}^{T_2} f \, . \, ds' = \int_{T_1}^{T_2} f \, . \, ds - \int_{T_1}^{T_2} f \, . \, d\,(s - s').$$

Im letzten Gliede rechter Hand wollen wir nun partiell integriren:

$$\int_{T_1}^{T_2} f \, . \, d\,(s - s') = (s_2' - s_2) \, . \, p - (s_1' - s_1) \, . \, f_1$$

$$- \int_{T_1}^{T_2} (s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \cdot dT.$$

Nun haben wir aber früher mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes gefunden (V, B, 13, Gl 25, S. 614):

$$(s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = J \cdot \frac{r}{T}.$$

Setzt man dies in das letzte Integral ein, so ergiebt sich:

$$\int_{T_1}^{T_2} f \, . \, d\,(s - s') = (s_2' - s_2) \, . \, p - (s_1' - s_1) \, . \, f_1 - J \, . \int_{T_1}^{T_2} \frac{r}{T} \cdot dT.$$

Demnach hat man:

$$U = J \, . \int_{T_1}^{T_2} m \, . \, dT - \int_{T_1}^{T_2} f \, . \, ds + f_1 \, . \, (s_1' - s_1) - p \, . \, (s_2' - s_2)$$

$$+ J \, . \int_{T_1}^{T_2} \frac{r}{T} \cdot dT \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

Dieses letzte Integral:

$$J \, . \int_{T_1}^{T_2} \frac{r}{T} \cdot dT$$

kann leicht berechnet werden, da r bekanntlich eine ganze algebraische Function von T ist. Es ist jedoch vorzuziehen, dieses Integral mit dem ersten zu vereinigen und zu berücksichtigen, dass (V, B, 13, Gl. 29, S. 615):

$$\frac{\partial r}{\partial T} + \mu - m = \frac{r}{T},$$

und somit:

$$m + \frac{r}{T} = \frac{\partial r}{\partial T} + \mu$$

ist.

Bekanntlich aber ist:

$$\frac{\partial r}{\partial T} + \mu = \frac{\partial \lambda}{\partial T}.$$

Die linke Seite ist gleich dem partiellen Differentialquotienten der totalen Verdampfungswärme λ nach der Temperatur. Deshalb ist:

$$\int_{T_1}^{T_2} m \cdot dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{r}{T} \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial r}{\partial T} + \mu\right) \cdot dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \cdot dT = \lambda_2 - \lambda_1.$$

Demnach ist:

$$U = J \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) - \int_{T_1}^{T_2} f \cdot ds + f_1 \cdot (s_1' - s_1) - p \cdot (s_2' - s_2).$$

Wenn man auch hierin das erste Integral, welches auf der rechten Seite auftritt, partiell integrirt, so erhält man:

$$\int_{T_1}^{T_2} f \cdot ds = s_2 \cdot p - s_1 \cdot f_1 - \int_{T_1}^{T_2} s \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \cdot dT;$$

da nun s sehr klein ist, so übt das letzte Integral, dessen Werth übrigens auch sehr leicht zu ermitteln sein würde, keinen erheblichen Einfluss aus; man kann dasselbe ohne merklichen Fehler vernachlässigen, und erhält demnach:

$$U = J \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) + f_1 \cdot s_1' - p \cdot s_2' \quad \ldots \ldots \quad 4)$$

Führt man diesen Werth von U in die Gleichung:

$$\frac{w^2}{2g} + p \cdot s_2' - f_1 \cdot s_1' + U = 0 \quad \ldots \ldots \quad 5)$$

ein, um zu erkennen, ob die Hypothese, nach welcher die Dämpfe gesättigt bleiben sollen, annehmbar ist, so erhält man:

$$\frac{w^2}{2g} + J \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) = 0 \quad \ldots \ldots \quad 6)$$

Für alle bekannten Flüssigkeiten ist der Ausdruck $J \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)$ negativ und besitzt einen nicht unbeträchtlichen absoluten Werth. Die Gleichung, auf welche wir geführt werden, enthält somit wenigstens in sich keinen Widerspruch, und folglich sind wir nicht gebunden anzunehmen, dass an der Ausströmungsöffnung eine Condensation stattfinde. Man bemerkt jedoch, dass sich der Dampfstrahl rasch verbreitet, und dass folglich die Geschwindigkeit in den von der Oeffnung weiter entfernten Gegenden rasch abnimmt. Man kann daher annehmen, dass der Ausdruck $\frac{w^2}{2g}$ eine verschwindend kleine Grösse wird, ehe der Dampf sich mit Luft mengt. Dann aber verliert die Gleichung, welche wir unter der Annahme abgeleitet haben, dass der ausströmende Dampf gesättigt

bleibe, ihre Bedeutung, denn wenn $\frac{w^2}{2g}$ Null wird, so kann doch $\lambda_2 - \lambda_1$ nicht Null werden, sondern diese Grösse bleibt negativ. Noch weniger kann man eine Condensation voraussetzen, denn dann würde sich als Ergebniss der Rechnung ein noch grösserer negativer Werth ergeben. Demnach muss sich der Dampf, indem er sich ausdehnt, überhitzen, und darin haben wir die Erklärung der Erscheinung zu suchen, aus welcher Thomson glaubte schliessen zu müssen, dass das Vorzeichen der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes nicht negativ sein könne. Ein trockener Dampfstrahl erwärmt nicht mehr als ein heisser Gasstrom, man kann z. B. die Hand in einen Gasstrom von 100 oder 150° halten, ohne sich zu verletzen, während die Flüssigkeitströpfchen eines theilweise condensirten Dampfes heftige Brandwunden hervorbringen würden. Wir können jedoch noch weiter gehen und können die Temperatur bestimmen, welche der überhitzte Dampf besitzt, ehe er sich mit Luft mengt; alsdann kann, wie wir schon vorhin bemerkten, der Ausdruck $\frac{w^2}{2g}$ vernachlässigt werden, und die Gleichung, durch welche der Verlauf der Erscheinung bestimmt wird, lautet in dem Falle einfach:

$$p \,.\, u - f_1 \,.\, s_1' + U = 0 \quad \dots\dots\dots \quad 7)$$

Hierbei ist u das Volumen, welches die Gewichtseinheit Dampf am Ende des ganzen Vorganges, also an den Stellen einnimmt, an welchen die Geschwindigkeit gleich Null geworden ist.

Man muss nunmehr den Werth von U für diesen Fall berechnen. Zu diesem Zwecke kann jeder beliebige Weg gewählt werden, auf welchem man den Dampf, der anfänglich bei der Temperatur T_1 gesättigt war, schliesslich in Dampf überführt, der bei der Temperatur T' überhitzt ist, denn die Aenderung der inneren Energie U ist bekanntlich nur vom Anfangs- und Endzustande, nicht aber von den Zwischenzuständen abhängig. Wir wollen folgenden Weg wählen:

1) Der bei T_1 gesättigte Dampf geht in Dampf über, welcher bei T_2 Grad und einem Drucke p gesättigt ist. Die Aenderung der inneren Energie, welche dieser Zustandsänderung entspricht, ist (man sehe Gl. 4, S. 634):

$$U' = J \,.\, (\lambda_2 - \lambda_1) + f_1 \,.\, s_1' - p \,.\, s_2' \quad \dots\dots \quad 8)$$

2) Den bei T_2 unter dem Drucke p gesättigten Dampf führt man in überhitzten Dampf über, dessen Temperatur bei einem Drucke p gleich T' ist. Zu diesem Vorgange ist eine Wärmemenge $\mathfrak{q}$ nöthig, und diese ist:

$$\mathfrak{q} = \int_{T_2}^{T'} c_p' \,.\, d\,T, \quad \dots\dots\dots\dots \quad 9)$$

worin c_p' die specifische Wärme des Wasserdampfes unter constantem Drucke ist. Nennt man U'' die Aenderung der inneren Energie, welche dieser zweiten Zustandsänderung entspricht, und beachtet man, dass

der Dampf durch seine Ausdehnung gleichzeitig eine äussere Arbeit leistet, welche gleich:

$$\int_{T_2}^{T'} p \,.\, dv = p \,.\, (u - s_2')$$

ist, so hat man (nach der Definitionsgleichung II, 25, S. 216):

$$J \,.\, \int_{T_2}^{T'} c_p' \,.\, dT = U'' + p \,.\, (u - s_2'),$$

oder:

$$U'' = J \,.\, \int_{T_2}^{T'} c_p' \,.\, dT - p \,.\, (u - s_2').$$

Die gesammte Aenderung der inneren Energie ist mithin:

$$U = U' + U'' = J \,.\, (\lambda_2 - \lambda_1) + J \,.\, \int_{T_1}^{T'} c_p' \,.\, dT + f_1 \,.\, s_1' - p \,.\, u.$$

Setzt man diesen Werth in die Gleichung 7):

$$p \,.\, u - f_1 \,.\, s_1' + U = 0$$

ein, so erhält man:

$$J \,.\, (\lambda_2 - \lambda_1) + J \,.\, \int_{T_2}^{T'} c_p' \cdot dT = 0,$$

oder:

$$\lambda_2 - \lambda_1 + \int_{T_2}^{T'} c_p' \,.\, dT = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 10)$$

Diese Gleichung kann zur Bestimmung von T' dienen, wenn c_p' bekannt ist. Nach den Regnault'schen Untersuchungen ist für Wasserdampf:

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305 \,.\, t; \qquad t = T - 274,$$

und folglich:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = 0{,}305 \,.\, (T_2 - T_1) = - 0{,}305 \,.\, (T_1 - T_2).$$

Die specifische Wärme des Wasserdampfes aber ist wenig veränderlich, c_p' besitzt den nahezu unveränderlichen Werth 0,4805. Demnach ist:

$$\int_{T_2}^{T'} c_p' \,.\, dT = 0{,}4805 \,.\, (T' - T_2).$$

Wir finden demnach zur Bestimmung von T' folgende Gleichung:

$$- 0{,}305 \,.\, (T_1 - T_2) + 0{,}4805 \,.\, (T' - T_2) = 0 \quad . \; . \quad 11)$$

Hieraus folgt, wenn man z. B.:

$$T_1 = 274 + 150; \qquad T_2 = 274 + 100$$

setzt, dass $t' = T' - 274$ höher als 130° sein muss.

Die obige Gleichung ist demnach vollkommen genügend, um den Verlauf der Erscheinung zu erklären.

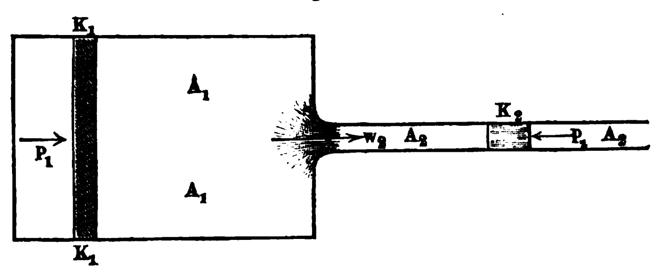
Wenn z. B. Dampf durch eine enge Oeffnung in dünner Wand aus einem Dampfkessel ausströmt, in welchem ein Druck von 5 Atmosphären stattfindet, so überhitzt sich der ausströmende Dampf, während er den Druck der äusseren Luft annimmt, auf 130 Grad.

2. Ausfluss von Dampf durch eine Röhre.

Wenn Dampf, statt aus einer Oeffnung in dünner Wand, durch eine sehr lange Röhre ausströmt und schon in dieser Röhre den Druck annimmt, welcher ausserhalb des Kessels herrscht, so kann sich der Dampf nicht trichterförmig in die Umgebung ausbreiten und verliert nicht, wie vorher, sehr bald seine kinetische Energie durch Umsetzung in calorische Energie. In Folge davon gestalten sich dann die Vorgänge wesentlich anders, als bei dem soeben untersuchten Falle.

Wir [1]) nehmen an, der Druck werde in dem Ausströmungsgefässe A (man sehe Fig. 98) durch einen sich vorwärts bewegenden Kolben K_1

Fig. 98.



immer constant gleich p_1 erhalten. Der Druck in dem Einströmungsgefässe, d. h. in dem sehr langen Rohre A_2, werde in gleicher Weise durch den Kolben K_2 immer constant, gleich p_2 gemacht.

Wenn die Bewegung stationär geworden ist, so wird sich dann der Kolben K_2 mit einer constanten Geschwindigkeit w_2 im Rohre A_2 fortbewegen.

Wir bezeichnen Druck, specifisches Volumen, Temperatur, innere Energie mit p, v, T, U und hängen diesen Grössen den Index 1 an, wenn

---

[1]) Wir halten uns hier an die Darstellung Zeuner's, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 405 u. s. f.

sie sich auf den Zustand im Gefässe A_1 beziehen, dagegen den Index 2, wenn der Zustand im Rohre A_2 gemeint ist. Beim Uebergange der Gewichtseinheit Dampf aus A_1 nach A_2 ändert sich die innere Energie derselben, 1) weil die Moleküle, welche in A_1 die Geschwindigkeit w_1 besitzen, sich in A_2 mit der grösseren Geschwindigkeit w_2 bewegen, also auf Kosten der inneren Energie eine Aenderung der kinetischen Energie der Gewichtseinheit um $\frac{w_2^2}{2\,g} - \frac{w_1^2}{2\,g}$ stattfindet, 2) wird während des Ausströmens eine Wärmemenge Q von aussen zugeführt und dadurch die Differenz $U_2 - U_1$ um $J \,.\, Q$ vergrössert, 3) wird beim Ausströmen eine äussere Arbeit gleich $p_2 \,.\, v_2 - p_1 \,.\, v_1$ geleistet. Demnach ist:

$$U_2 - U_1 = -\left(\frac{w_2^2}{2\,g} - \frac{w_1^2}{2\,g}\right) + J \,.\, Q + p_1 \,.\, v_1 - p_2 \,.\, v_2 \;. \quad 12)$$

Nimmt man nun an, dass der Querschnitt von A_1 gegen den von A_2 sehr gross ist, so wird w_1 gegen w_2 sehr klein sein und $\frac{w_1^2}{2\,g}$ gegen $\frac{w_2^2}{2\,g}$ vernachlässigt werden können. Dann erhält man:

$$\frac{w_2^2}{2\,g} = J \,.\, Q + (U_1 - U_2) + (p_1 \,.\, v_1 - p_2 \,.\, v_2) \quad . \;. \quad 13)$$

Ausserdem ist nach dem ersten Hauptsatze (II, C, 25, S. 216):

$$J \,.\, \varDelta Q = \varDelta U + \varDelta S,$$

mithin:

$$J \,.\, Q = (U_2 - U_1) + \int_{v_1}^{v_2} p \,.\, dv,$$

oder, wenn man partiell integrirt:

$$J \,.\, Q = (U_2 - U_1) + p_2 \,.\, v_2 - p_1 \,.\, v_1 - \int_{p_1}^{p_2} v \,.\, dp.$$

Addirt man diese Gleichung zu 13), so ergiebt sich:

$$\frac{w_2^2}{2\,g} = -\int_{p_1}^{p_2} v \,.\, dp \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; 14)$$

Bezeichnet man ferner den Querschnitt des Rohres A_2 mit F, das pro Secunde aus A_1 ausströmende Flüssigkeitsgewicht mit G, so ist:

$$G \,.\, v_2 = F \,.\, w_2,$$

folglich:

$$G = \frac{F \,.\, w_2}{v_2} \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; 15)$$

Zunächst gilt es nun die Grösse $U_2 - U_1$, d. i. die Aenderung der inneren Energie zu ermitteln, welche beim Uebergange des Dampf- und Flüssigkeitsgemisches [1]) aus dem Gefässe A_1 nach A_2 eintritt.

Anfangs bestehe bei einer Temperatur T_1 das Gemisch aus x_1 Gewichtseinheiten Dampf und $1 - x_1$ Gewichtseinheiten Flüssigkeit; am Ende des Vorganges möge das Dampfgewicht x_2 und das Flüssigkeitsgewicht $1 - x_2$ vorhanden sein.

Alsdann ist bekanntlich:

$$v_1 = x_1 \cdot s_1' + (1 - x_1) \cdot s; \quad \ldots \ldots \quad 16)$$

$$v_2 = x_2 \cdot s_2' + (1 - x_2) \cdot s, \quad \ldots \ldots \quad 17)$$

wenn x_1 und x_2 den Bruch bedeutet, welcher das Gewicht des Dampfes in der Gewichtseinheit des Gemisches in A_1, respective in A_2 angiebt.

Wenn man die Gewichtseinheit Flüssigkeit von T auf T_1 Grad erwärmt, so ist die hierzu nöthige Wärmemenge bekanntlich (I, C, 52, S. 181):

$$dQ = c_p \cdot dt + h \cdot dp = \left(c_p + h \cdot \frac{\partial p}{\partial t}\right) \cdot dt.$$

Ferner ist nach dem ersten Hauptsatze:

$$J \cdot dQ = \varDelta U' + dS,$$

mithin, wenn mit $\varDelta U'$ die Aenderung der inneren Energie während dieses Vorganges bezeichnet wird, wenn s und s_1 das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit bei der Temperatur T und T_1 bedeutet, und wenn der Druck immer gleich der Spannung des gesättigten Dampfes bei der herrschenden Temperatur ist:

$$J \cdot \int_T^{T_1} \left(c_p + h \cdot \frac{\partial p}{\partial T}\right) \cdot dT = \varDelta U' + \int_s^{s_1} p \cdot dv \quad \ldots \quad 18)$$

Lässt man nunmehr die Gewichtsmenge x_1 Flüssigkeit verdampfen, und bezeichnet die hierbei eintretende Aenderung der inneren Energie mit $\varDelta U''$, so ist die hierzu erforderliche Wärme $x_1 \cdot r_1$, und folglich nach dem ersten Hauptsatze, da p_1 constant ist:

$$J \cdot x_1 \cdot r_1 = \varDelta U'' + p_1 \cdot (s_1' - s_1) \cdot x_1.$$

Hieraus folgt:

$$\varDelta U'' = J \cdot x_1 \cdot r_1 - p_1 \cdot (s_1' - s_1) \cdot x_1 \quad \ldots \quad 19)$$

Die gesammte Aenderung der inneren Energie $\varDelta U$ ist:

$$\varDelta U = \varDelta U' + \varDelta U'' = J \cdot \int_T^{T_1} \left(c_p + h \cdot \frac{\partial p}{\partial T}\right) \cdot dT - \int_s^{s_1} p \cdot dv$$
$$+ J \cdot x_1 \cdot r_1 - p_1 \cdot (s_1' - s_1) \cdot x_1.$$

[1]) Man muss sich hierbei vorstellen, dass die Flüssigkeit in dem Dampfe suspendirt ist, weil sonst eine gleichzeitige Ueberführung der Flüssigkeit mit dem Dampfe aus A_1 nach A_2 nicht erklärlich sein würde.

Durch theilweise Integration findet man:

$$\int_s^{s_1} p \, . \, dv = p_1 \, . \, s_1 - p \, . \, s - \int_p^{p_1} v \, . \, dp.$$

Setzt man dies ein und berücksichtigt, dass man angenähert (man sehe S. 578):

$$\int_T^{T_1} \left(c_p + h \cdot \frac{\partial p}{\partial T}\right) . \, d\,T = \int_T^{T_1} c_p \, . \, d\,T$$

setzen kann, so ergiebt sich:

$$\Delta U = J \, . \left(\int_T^{T_1} c_p \, . \, d\,T + r_1 \, . \, x_1\right) - p_1 \, . \, \{s_1 + (s_1' - s_1) \, . \, x_1\}$$
$$+ p \, . \, s + \int_p^{p_1} v \, . \, dp.$$

Man berücksichtigt, dass:

$$v_1 = s_1 + (s_1' - s_1) \, . \, x_1,$$

und dass man v unter dem Integrale als constant und gleich s ansehen kann, und setzt:

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p \, . \, d\,T = q_2 - q_1.$$

Dann erhält man für die Aenderung ΔU der inneren Energie, welche stattfindet, wenn die Gewichtseinheit Flüssigkeit, deren Temperatur T Grad ist, in ein Gemisch verwandelt wird, welches aus x_1 Gewichtseinheiten gesättigten Dampfes und $1 - x_1$ Gewichtseinheiten Flüssigkeit von T_1 Grad besteht, den Ausdruck:

$$\Delta U = J \, . \, (q_1 - q + r_1 \, . \, x_1) - p_1 \, . \, x_1 \, . \, (s_1' - s) \quad . \; . \quad 20)$$

Die Aenderung der inneren Energie bei dem Uebergange des Gemisches von Dampf und Flüssigkeit aus A_1 nach A_2 ist hiernach:

$$U_2 - U_1 = J \, . \, (q_2 - q_1 + r_2 \, . \, x_2 - r_1 \, . \, x_1) - p_2 \, . \, x_2 \, . \, (s_2' - s)$$
$$+ p_1 \, . \, x_1 \, . \, (s_1' - s) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 21)$$

Setzt man dies in Gleichung 13) ein, so ergiebt sich:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{w^2}{2\,g} = Q - q_2 + q_1 - r_2 \, . \, x_2 + r_1 \, . \, x_1 + \frac{1}{J} \cdot s \, . \, (p_1 - p_2) \quad 22)$$

Hieraus kann man die Ausflussgeschwindigkeit w bestimmen.

Zur Ermittelung der Ausflussmenge dient die Formel:

$$G = \frac{F \, . \, w}{x_2 \, . \, s_2' + s}, \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 23)$$

wenn F der Querschnitt des Rohres A_2 ist.

Bezeichnet man das Gewicht des ausströmenden Dampfes mit D und das Gewicht des darin suspendirten Wassers mit W, so ist:

$$D = x_2 \,.\, G \qquad \text{24)}$$

und:

$$W = (1 - x_2) \,.\, G \qquad \text{25)}$$

Die Grösse x_2 muss noch aus der Rechnung geschafft werden, und dies kann dadurch geschehen, dass man über Q eine bestimmte Annahme macht. Das Nächstliegende ist auch hier, dass man voraussetzt, es werde dem Dampfe beim Ausströmen weder Wärme zugeführt, noch entzogen. Dann ist:

$$Q = 0.$$

Wenn man aber einem Gemisch von $(1 - x)$ Gewichtseinheiten Flüssigkeit und x Gewichtseinheiten Dampf die Wärmemenge dQ zuführt, so wird 1) das Flüssigkeitsgewicht $(1 - x)$ um dT erwärmt, 2) das Dampfgewicht x ebenfalls um dT erwärmt und 3) das Gewicht dx der Flüssigkeit in Dampf verwandelt. Demnach ist, wenn man, wie immer, unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt:

$$dQ = (1 - x) \,.\, (c_p \,.\, dT + h \,.\, dp) + x \,.\, (c_p' \,.\, dT + h' \,.\, dp) \,.\, dT + r \,.\, dx.$$

Setzt man hierin, wie schon früher:

$$c_p' + h' \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \cdot dT = m$$

und:

$$c_p + h \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \cdot dT = \mu,$$

so ergiebt sich:

$$dQ = (1 - x) \,.\, \mu \,.\, dT + x \,.\, m \,.\, dT + r \,.\, dx,$$

oder:

$$dQ = [\mu + x \,.\, (m - \mu)] \,.\, dT + r \,.\, dx.$$

Wenn man die Gleichung 29 (Abschn. V, B, S. 615):

$$m - \mu = \frac{\partial r}{\partial T} - \frac{r}{T}$$

berücksichtigt, findet sich:

$$dQ = \mu \,.\, dT + x \,.\, \left[\frac{\partial r}{\partial T} \cdot dT - \frac{r}{T} \cdot dT\right] + r \,.\, dx.$$

Dividirt man beiderseitig noch durch T, so erhält man:

$$\frac{dQ}{T} = \mu \cdot \frac{dT}{T} + x \left[\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial r}{\partial T} \cdot dT - \frac{r}{T^2} \cdot dT\right] + \frac{r}{T} \cdot dx.$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer aber ist:

$$d\left(\frac{r}{T}\right);$$

ferner ist:

$$d\left(\frac{r \cdot x}{T}\right) = \frac{r}{T} \cdot dx + x \cdot d\left(\frac{r}{T}\right).$$

Berücksichtigt man dies, so erhält man:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{\mu}{T} \cdot dT + d\left(\frac{r \cdot x}{T}\right) \quad \ldots \ldots \quad 26)$$

Wenn nun aber $Q = 0$, so ist auch $dQ = 0$ und man erhält die Gleichung:

$$0 = \frac{\mu}{T} \cdot dT + d\left(\frac{r \cdot x}{T}\right).$$

Durch Integration folgt sofort:

$$\frac{r_2 \cdot x_2}{T_2} - \frac{r_1 \cdot x_1}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\mu}{T} \cdot dT \quad \ldots \ldots \quad 27)$$

Bei Einführung des aus 27) folgenden Werthes von $r_2 \cdot x_2$ in Gleichung 22) folgt:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{w^2}{2g} = q_1 - q_2 + r_1 \cdot x_1 \cdot \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right] + T_2 \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mu}{T} \cdot dT$$
$$+ \frac{1}{J} \cdot s \cdot (p_1 - p_2) \quad \ldots \ldots \quad 28)$$

Berücksichtigt man nun, dass μ ohne wesentlichen Fehler gleich der specifischen Wärme des Wassers c_p ist und diese, wenn es nicht auf grosse Genauigkeit ankommt, als eine Constante betrachtet werden kann, so ist angenähert:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{w^2}{2g} = r_1 \cdot x_1 \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right) + c_p \cdot \left(T_1 - T_2 - T_2 \cdot lognat \frac{T_1}{T_2}\right)$$
$$+ \frac{1}{J} \cdot s \cdot (p_1 - p_2) \quad \ldots \ldots \quad 29)$$

3. Specielle Fälle, numerische Beispiele [1]).

Befindet sich in A_1 reiner gesättigter Dampf ohne Beimischung von Flüssigkeit, so behandelt man das Problem:

a) Gesättigter, trockner Dampf strömt ohne Wärmezufuhr in eine unendlich lange Röhre.

Dann ist $x_1 = 1$ zu setzen. Beträgt der Druck im Innern von A_1 z. B. 5 Atmosphären und in A_2 gerade 1 Atmosphäre, so ist:

---

[1]) Berechnet von Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 412.

in A_1:	in A_2:
$p_1 = 5 \,.\, 10333$ Kg pro qm	$p_2 = 10333$ Kg pro qm
$T_1 = 152{,}22 + 274^0$ C.	$T_2 = 100 + 274^0$ C.
$q_1 = 153{,}7$	$q_2 = 100{,}5$
$r_1 = 499{,}2$	$r_2 = 536{,}5$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} \cdot dT = 0{,}13337$$

$$s = 0{,}001.$$

Hiermit findet man:

$$w = 734{,}3 \text{ m.}$$

Aus der Gleichung 27):

$$x_2 = x_1 \cdot \frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2}{r_2} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} \cdot dT$$

findet man:

$$x_2 = 0{,}909,$$

und damit die Ausflussmenge des Gemisches:

$$G = 489{,}4 \,.\, F \text{ Kg},$$

und hiermit D, das Gewicht des ausströmenden Dampfes:

$$D = 444{,}9 \,.\, F \text{ Kg}$$

und W, das Gewicht des mit fortgerissenen Wassers:

$$W = 44{,}5 \,.\, F \text{ Kg},$$

wobei F in Quadratmetern gegeben ist.

Es bleibt also der Dampf nicht nur gesättigt, sondern, wenn er an seiner Ausbreitung gehindert wird, condensirt sich ein nicht unbeträchtlicher Theil desselben im Ausflussrohre.

Wenn wir vorher fanden, dass beim Ausflusse durch eine Oeffnung in dünner Wand durchaus keine Condensation, sondern vielmehr eine Ueberhitzung des ausströmenden Dampfes stattfand, so steht das mit dem hier für den Ausfluss in ein langes Rohr gefundenen Resultate durchaus nicht im Widerspruche.

Beim Ausströmen aus einer Oeffnung in dünner Wand wird in allernächster Nähe der Mündung die Geschwindigkeit w des ausfliessenden Dampfes gleich Null. Die verschwindende kinetische Energie der zur Ruhe gelangenden Dampfmoleküle setzt sich durch Reibung an der Atmosphäre in Wärme um, und die frei werdende Wärme genügt nicht nur zur Verdampfung des condensirten Wassers, sondern auch dazu, um den Dampf bis über seinen Sättigungszustand zu erhitzen.

Im vorliegenden Falle ist z. B. die kinetische Energie in dem Querschnitte des Strahles, in welchem der Druck gleich p_1 geworden ist, gleich:

$$\frac{G \,.\, w^2}{2 \,.\, g} = \frac{489{,}4 \,.\, 734{,}3^2 \,.\, F}{2 \,.\, g},$$

und somit ist die Wärme, welche frei wird, wenn w gleich Null wird, gleich:

$$\frac{489{,}4 \,.\, 734{,}3^2 \,.\, F}{2 \,.\, 425 \,.\, g}.$$

Dieselbe genügt aber, um 444,9 . F Kg Wasserdampf von 100° und 44,5 . F Kg Wasser von 100° in überhitzten Dampf vom Drucke von 1 Atmosphäre und einer Temperatur von ungefähr 131 Grad zu verwandeln. Zeuner hat dies durch Beobachtungen vollkommen bestätigt gefunden.

Der aus einer Mündung in dünner Wand strömende Dampfstrahl erweiterte sich conisch nach aussen hin. Im Innern des Strahles aber bemerkte er deutlich einen spitzen, kurzen Kegel von grauer Farbe, dessen Basis die Mündung ausfüllte und dessen Spitze nach aussen gerichtet war. Rings um diesen Kegel herum war der Dampf vollkommen durchsichtig, und erst in grösserer Entfernung von der Mündung begann er sich beim Mengen mit Luft durch Abkühlung zu condensiren. Der innere, kurze, undurchsichtige Kegel ist ohne Zweifel der mit condensirtem Wasser gemischte Dampf, der durchsichtige Theil des Dampfstrahles enthielt den überhitzten Dampf.

Für praktische Fälle würde auch hier die Reibung des Strahles an der Mündung durch Einführung eines Ausflussexponenten, die Contraction des Strahles durch Benutzung eines Contractionscoefficienten berücksichtigt werden können. Wir wollen uns jedoch hierauf, da diese Dinge vorzugsweise von praktischer Bedeutung sind, nicht näher einlassen. Wir wollen nur im Allgemeinen bemerken, dass durch die Reibung die lebendige Kraft der Bewegung der Dampfmoleküle vermindert wird, und somit die Geschwindigkeit w abnimmt. Die hierdurch frei werdende Wärme wird dazu verwendet werden, um einen Theil des condensirten Wassers wieder zu verdampfen, es wird somit der Bruch $\frac{D}{W}$ vergrössert werden [1]).

b) Ausströmen einer erhitzten, tropfbaren Flüssigkeit unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes.

Auch dieses Problem ist zuerst von Zeuner behandelt worden und gerade an ihm zeigt sich so recht die Bedeutung der mechanischen Wärmetheorie für derartige Aufgaben, in einem solchen Falle würde die ge-

---

[1]) Wir verweisen auf die Versuche von Thrémery, Annales des mines, Bd. XX, 1841, Minary und Résal, Annales des mines, 5. Serie, Bd. XIX, S. 379, und Civilingenieur, 1862, S. 101, und 1866, S. 361, Napier, On the velocity of steam and other gases,

wöhnliche Ausflussformel der Hydrodynamik zu vollkommen unbrauchbaren Resultaten führen.

Beim Ausströmen einer erhitzten Flüssigkeit unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes wird nämlich ein Theil dieser Flüssigkeit in Dampf verwandelt. Es ist dann $x_1 = 0$ zu setzen, und somit wird nach Gleichung 27):

$$\frac{x_2 \cdot r_2}{T_2} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} \cdot dT \quad \ldots \ldots \ldots \quad 30)$$

und:

$$\frac{1}{J} \cdot \frac{w^2}{2g} = q_1 - q_2 + T_2 \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} \cdot dT + \frac{1}{J} \cdot s \cdot (p_1 - p_2) \,. \quad 31)$$

$$G = \frac{F \cdot w}{x_2 \cdot s_2' + s} \qquad D = x_2 \cdot G \qquad W = (1 - x_2) \cdot G.$$

Ist wiederum, wie schon vorher:

$$p_2 = 5 \text{ Atmosphären} \qquad p_1 = 1 \text{ Atmosphäre},$$

so ergiebt sich:

$$x_2 = 0{,}0929 \text{ Kg},$$

ferner:

$$w = 171{,}0 \text{ m}.$$

$$G = 1008{,}9 \cdot F \text{ Kg} \qquad D = 103{,}0 \cdot F \text{ Kg} \qquad W = 1005{,}8 \cdot F \text{ Kg}.$$

Zeuner[1]), dem auch vorliegendes Beispiel entlehnt ist, fand das eigenthümliche Resultat, dass die Grösse G nahezu unabhängig vom Drucke p_1 ist.

4. Zeuner's Theorie des Giffard'schen Injectors.

Der Giffard'sche Injector ist eine Vorrichtung, welche an Stelle der Speisepumpe zur Einführung des Speisewassers in den Kessel dient. Ein aus dem Kessel austretender Dampfstrahl saugt Wasser aus einem Gefässe an, reisst dieses mit fort und spritzt dieses Wasser nebst dem condensirten Wasser des Dampfstrahles in den Kessel ein. Das eingespritzte Wasser wird durch die bei Condensation des Dampfstrahles frei

---

and the true principles of the dischange of fluids, sowie auf die Arbeiten von: Zeuner, Civilingenieur, 1867, Bd. X, S. 154, Kolster, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, Bd. XI (1867), S. 435, Rankine, Civilingenieur, 1869, Bd. XVI, S. 35, Zeuner, Civilingenieur (1871) Bd. 17, S. 71 bis 106, Fliegner, Civilingenieur, 1871, Bd. XVII, S. 107, Grashof, Theoretische Maschinenlehre, Bd. I, §. 110, 111, 112, S. 630 u. s. f.

[1]) Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 419.

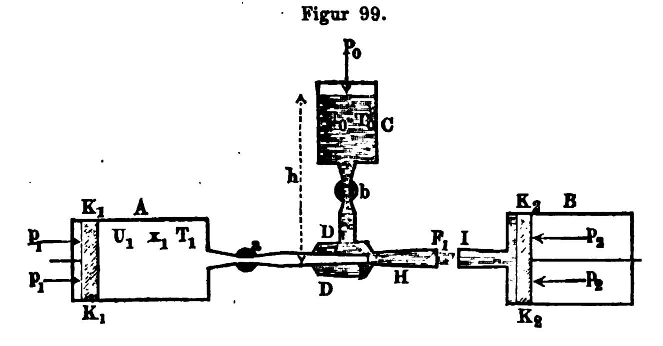
werdende Wärme und durch die Wärme, welche beim Verschwinden der kinetischen Energie des Strahles entwickelt wird, erwärmt. In Folge davon ist gerade für Speisung der Dampfkessel der Giffard'sche Injector ein sehr geeigneter Apparat, weil es sich hier nicht nur um eine mechanische Zuführung von Wasser handelt, sondern auch die vom Wasser miteingeführte Wärme sofort wieder zu statten kommt.

Es sind übrigens mit diesem Apparate eine grössere Zahl von Vorrichtungen verwandt, welche in der Praxis und in den physikalischen und chemischen Laboratorien vielfach Verwendung finden; es gehören hierher: das Locomotivblasrohr, die Thomson'sche Wasserstrahlpumpe, die Babo-Bunsen'sche Wasserluftpumpe, die Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe, das Wassertrommelgebläse und das Injectorgebläse.

Die Theorie des Giffard'schen Injectors und des Locomotivblasrohres und damit auch die Grundlagen der übrigen verwandten Apparate ist unter Zugrundelegung der Formeln der mechanischen Wärmetheorie zuerst von Zeuner gegeben worden; auch hat derselbe durch umfassende Versuche seine theoretischen Resultate bestätigt gefunden [1].

Für Ableitung der Theorie betrachtet Zeuner die Figur 99. A ist ein Cylinder, in welchem sich ein Gemisch von Dampf und Wasser be-

Figur 99.



findet, welches während des Ausströmens durch das Fortrücken des Kolbens K_1 auf constantem Drucke p_1 erhalten wird. Die Temperatur t_1 in diesem Gefässe entspricht also der Maximalspannung des bei einem Drucke p_1 gesättigten Dampfes. In A mögen in der Gewichtseinheit des Gemisches x_1 Gewichtseinheiten Dampf und $1 - x_1$ Gewichtseinheiten mechanisch in diesem suspendirtes Wasser enthalten sein. Das Gefäss A steht durch einen weiten Hahn a mit einem conischen Rohre in Verbindung, welches in einem Gehäuse D mündet. Das Gehäuse D communicirt durch den Hahn b mit einem Gefässe C, in welchem sich Wasser befindet, dessen Temperatur t_0 ist und welches unter dem Drucke

[1]) Wir geben hier eine Theorie der Giffard'schen Dampfstrahlpumpe, welche sich der von Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 391, nahe anschliesst. Auch Figur 99 ist diesem Werke entlehnt.

der Atmosphäre steht. In C soll das Niveau des Wassers durch geeigneten Zufluss immer constant erhalten werden und es soll dasselbe h Meter über der Mitte der Mündung der Oeffnung F stehen.

Wenn man nun die beiden Hähne a und b öffnet, so strömt aus der Mündung F Dampf aus, dieser aber wird durch das Zuströmen des kalten Wassers condensirt. Der Strahl, welcher nunmehr aus einem Gemisch von kaltem Wasser und condensirtem Dampfe besteht, tritt durch F_1 mit einer Geschwindigkeit w und einer Durchschnittstemperatur t'_2 aus, und wird durch das in der Verlängerung der Axe des Strahles liegende Rohr J aufgefangen. Durch J gelangt der Strahl in einen zweiten cylindrischen Raum B, in welchen er nur durch Ueberwinden eines constanten Druckes p_2 eindringen kann.

Ist M_1 das Gewicht des Gemisches von Dampf und Flüssigkeit, welches in der Zeiteinheit aus A austritt, und M_0 das Gewicht Wasser, welches es gleichzeitig aus C mit sich fortreisst, so ist $M_0 + M_1$ das Gewicht, welches in der Zeiteinheit durch F_1 zum Ausflusse gelangt. Bezeichnen wir die innere Energie der Gewichtseinheit des Gemisches in A mit U_1, die innere Energie des Wassers in C mit U_0, und mit U_2' die innere Energie der Gewichtseinheit des aus F_1 austretenden Strahles, so ist, wenn weder Wärme von aussen zugeführt noch beim Ausströmen entzogen wird, die Aenderung der Energie gleich der gleichzeitig geleisteten Arbeit.

Die anfängliche Energie war:

$$M_1 \,.\, U_1 + M_0 \,.\, U_0,$$

die totale Energie beim Ausströmen aus F_1 ist:

$$(M_1 + M_0) \,.\, U_2' + (M_1 + M_0) \cdot \frac{w^2}{2\,g}.$$

Die Differenz dieser beiden Grössen muss gleich der geleisteten Arbeit sein.

In A wird beim Ausströmen des Gewichtes M_1, wenn v_1 das specifische Volumen des Dampf- und Flüssigkeitsgemisches in diesem Raume bezeichnet, die Arbeit $p_1 \,.\, v_1 \,.\, M_1$ geleistet. Das aus C ausströmende Wasser leistet die Arbeit $p_0 \,.\, M_0 \,.\, v_0$, weil auf die freie Flüssigkeitsoberfläche in C nur der Atmosphärendruck wirkt; ausserdem aber leistet das Wassergewicht M_0, welches unter dem Drucke der Flüssigkeitssäule von der Höhe h ausströmt, noch die Arbeit $M_0 \,.\, h$. Beim Ausströmen des Gewichtes $M_1 + M_0$ aus F_1 muss der Druck p_0 der Atmosphäre überwunden werden, dazu muss eine Arbeit $(M_0 + M_1) \,.\, v_2' \,.\, p_0$ aufgewendet werden, wenn v_2' das specifische Volumen des bei F' ausströmenden Gemisches von Wasser und condensirtem Dampfe bezeichnet.

Hieraus ergiebt sich die Gleichung:

$$(M_1 + M_0) \cdot \frac{w^2}{2\,g} + (M_1 + M_0) \,.\, U_2' - (M_1 \,.\, U_1 + M_0 \,.\, U_0)$$
$$= p_1 \cdot M_1 \cdot v_1 - p_0 \,.\, (M_0 + M_1) \cdot v_2' + M_0 \cdot p_0 \cdot v_0 + M_0 \,.\, h.$$

Nun ist aber $U_1 - U_0$ der Ueberschuss (früher ΔU) der inneren Energie der Gewichtseinheit des Gemisches von Dampf und Flüssigkeit in A, dessen Temperatur T_1 und Druck p_1 ist, über die innere Energie der Gewichtseinheit Wasser von der Temperatur T_0 bei Atmosphärendruck gleich (man sehe Gleichung 20):

$$U_1 - U_0 = J \cdot (q_1 - q_0 + r_1 \cdot x_1) - p_1 \cdot x_1 \cdot (s_1' - s) \quad . \quad 32)$$

Der Ueberschuss $U_2' - U_0$ der inneren Energie der Gewichtseinheit Wasser bei T_2' Grad, über die innere Energie desselben bei T_0 Grad, ist:

$$U_2' - U_0 = J \cdot (q_2' - q_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 33)$$

Setzt man dies ein und berücksichtigt, dass man ohne wesentlichen Fehler auch hier v_0 und v_2' durch s ersetzen kann, so findet man:

$$\begin{aligned}(M_1 + M_0) \cdot \left(\frac{w^2}{2\,g}\right) + (M_1 + M_0) \cdot (U_0 + J \cdot (q_2' - q_0)) \\ - M_1 \cdot [U_0 + J \cdot (q_1 - q_0 + r_1 \cdot x_1) - p_1 \cdot x_1 \cdot (s_1' - s)] \\ - M_0 \cdot U_0 = p_1 \cdot M_1 \cdot [x_1 \cdot (s_1' - s) + s] - p_0 \cdot (M_0 + M_1) \cdot s \\ + M_0 \cdot p_0 \cdot s + M_0 \cdot h.\end{aligned}$$

Ausgerechnet und etwas anders geordnet, kann man diese Gleichung in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned}(M_1 + M_0) \cdot \left(\frac{w^2}{2\,g} + J \cdot q_2'\right) - M_1 \cdot [J \cdot q_1 + J \cdot r_1 \cdot x_1 + s \cdot (p_1 - p_0)] \\ - M_0 \cdot [h + J \cdot q_0] = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 34)\end{aligned}$$

Nehmen wir nun weiter an, dass auch auf dem Wege von F_1 bis in den Cylinder B dem Flüssigkeitsstrahle weder Wärme von aussen zugeführt, noch entzogen wird, so muss auch bei dem Eintritte in B die Aenderung der Energie gleich der äusseren Arbeit sein.

Nehmen wir an, die innere Energie der Gewichtseinheit des in B eindringenden Wassers sei U_2, und berücksichtigen wir, dass in B der Wasserstrahl seine kinetische Energie vollkommen verliert, weil er daselbst zur Ruhe kommt, so muss die Aenderung der Energie:

$$(M_1 + M_0) \cdot \left(U_2 - U_2' - \frac{w^2}{2\,g}\right)$$

gleich der beim Eintritt in B geleisteten Arbeit sein.

Der Atmosphärendruck p_0 leistet beim Eintritt der Flüssigkeitsmasse $M_0 + M_1$ die Arbeit:

$$(M_0 + M_1) \cdot s \cdot p_0,$$

zur Ueberwindung des Druckes p_2 in B muss aber die Arbeit:

$$(M_0 + M_1) \cdot p_2 \cdot s$$

aufgewendet werden; demnach ist:

$$(M_1 + M_0) \cdot \left(U_2 - U_2' - \frac{w^2}{2\,g}\right) = (M_1 + M_0) \cdot (p_0 - p_2) \cdot s.$$

Führt man hierin für U_2 und U_2' ihre Werthe ein:

$$U_2 = U_0 + J \cdot (q_2 - q_0)$$
$$U_2' = U_0 + J \cdot (q_2' - q_0),$$

so ergiebt sich:

$$(M_1 + M_0) \cdot \left[J \cdot (q_2 - q_2') - \frac{w^2}{2g}\right] = (M_1 + M_0) \cdot (p_0 - p_2) \cdot s \quad . \quad 35)$$

Addirt man diese Gleichung zu der vorher gefundenen 34), so fallen alle auf den Zustand bei F' bezüglichen Grössen weg, und man findet:

$$(M_1 + M_0) \cdot [J \cdot q_2 + s \cdot (p_2 - p_0)]$$
$$- M_1 \cdot [J \cdot q_1 + J \cdot r_1 \cdot x_1 + s \cdot (p_1 - p_0)] - M_0 \cdot [J \cdot q_0 + h] = 0 \quad 36)$$

Da das Einspritzen des Strahles bei dem Injector in dem Kessel selbst erfolgt, so ist B und A identisch, und demnach:

$$p_2 = p_1.$$

Ferner befindet sich das Wassergefäss C meist unterhalb F', wir wollen demnach statt h eine negative Grösse $-\mathfrak{h}$ einführen, geschieht dies, so erhält man:

$$(M_1 + M_0) \cdot [J \cdot q_2 + s \cdot (p_1 - p_0)] - M_1 \cdot [J \cdot q_1 + J \cdot x_1 \cdot r_1 + s \cdot (p_1 - p_0)]$$
$$- M_0 \cdot [J \cdot q_0 - \mathfrak{h}] = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 37)$$

Hieraus kann man den Quotienten $\frac{M_0}{M_1}$, d. i. die Gewichtsmenge Wasser berechnen, welche von der Gewichtseinheit des aus F austretenden Gemisches von Dampf und Flüssigkeit mit fortgerissen wird. Dieser Quotient ist:

$$\frac{M_0}{M_1} = \frac{q_1 - q_2 + x_1 \cdot r_1}{q_2 - q_0 + \frac{1}{J} \cdot [\mathfrak{h} + s \cdot (p_1 - p_0)]}.$$

Da $\mathfrak{h}$ meist nur wenige Meter beträgt und $s = 0{,}001$, aber $J = 425$ ist, so kann, wenn es auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, das Glied:

$$\frac{1}{J} \cdot [\mathfrak{h} + s \cdot (p_1 - p_0)]$$

vernachlässigt werden, so dass man die Näherungsformel:

$$\frac{M_0}{M_1} = \frac{q_1 - q_2 + x_1 \cdot r_1}{q_2 - q_0}$$

erhält.

Hieraus folgt, dass die Höhe, auf welche das Wasser heraufgesaugt werden muss, von geringfügigem Einfluss auf die Quantität des mitgerissenen Wassers ist. Von Wichtigkeit ist dieselbe für die Ingangsetzung des Apparates.

Multiplicirt man beiderseitig mit $M_1 \cdot (q_2 - q_0)$ und subtrahirt beiderseitig $M_1 \cdot q_0$, so findet man:

$$(M_1 + M_0) \cdot (q_2 - q_0) = M_1 \cdot (q_1 - q_0 + r_1 \cdot x_1).$$

Da nun aber (man sehe Abschn. V, C. S. 642, Z. 13 v. o.):

$$q_2 - q_0 = \int_{T_0}^{T_2} c_p \cdot d\,T,$$

und weil T_2 meist nicht sehr wesentlich von T_0 verschieden und stets zwischen 0 und 100 liegt, so kann man ohne wesentlichen Fehler c_p als constant ansehen, und gleich 1 setzen; dann ist:

$$(M_1 + M_0) \cdot (T_2 - T_0) = M_1 \cdot (q_1 - q_0 + r_1 \cdot x_1).$$

Hieraus aber lässt sich T_2, die absolute Temperatur, mit der das Speisewasser in den Kessel eingeführt wird, sehr leicht berechnen [1]).

In einem Versuche von Villiers, den Zeuner erwähnt, war:

$$M_0 = 850 \text{ Kg}, \quad M_1 = 57 \text{ Kg}, \quad x_1 = 0{,}965 \text{ Kg},$$
$$t_0 = 23{,}5^0 \text{ C.}, \quad \mathfrak{h} = 4 \text{ m}, \quad p_1 = 4{,}25 \text{ Atmosphären},$$

mithin:

$$t_1 = 146{,}2^0 \text{ C.}$$

Hieraus folgt:

$$t_2 = 67{,}4^0 \text{ C.},$$

während:

$$t_2 = 60{,}5^0 \text{ C.}$$

beobachtet wurde.

Diese Uebereinstimmung muss eine sehr befriedigende genannt werden, da die Bestimmung von x_1 jedenfalls mit erheblichen Fehlern behaftet ist.

Ehe wir nun auf die thermischen Eigenschaften, und zumal die Gestalt und Bedeutung der verschiedenen thermischen Curven für gesättigte und überhitzte Dämpfe und auf die Anwendung der gefundenen Sätze auf eine kurze Theorie der Dampfmaschine übergehen, wollen wir diejenigen Resultate entwickeln, welche sich, als Analoga zu dem bisher Gefundenen, aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand ergeben.

---

[1]) Für solche, die sich weiter für diesen Apparat interessiren, verweisen wir auf: Zeuner, Das Locomotivenblasrohr, Zürich 1863, S. 78 u. s. f, Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 390 bis 404; Grashof, Resultate der mechanischen Wärmetheorie, Separatabdruck d. Anhanges d. 5. Aufl.; von Redtenbacher's Resultate für den Maschinenbau, 1870, S. 80.

Auch das bei Gasen früher von uns untersuchte Problem des Ueberströmens aus einem Gefässe in ein anderes ist für gesättigten Dampf ebenfalls von Bauschinger untersucht worden. Wir begnügen uns, auf diese Arbeit: Schlömilch, Zeitschrift, Bd. 8 (1863), S. 429 bis 443 hiermit hinzuweisen.

D. Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand.

1. Die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Drucke.

Auch der zweite Hauptsatz führt, ähnlich wie der erste, bei den Schmelzungserscheinungen auf eine Gleichung, welche der für die Verdampfungserscheinungen entwickelten ähnlich ist.

Eine Gleichung, welche genau auf gleiche Weise abzuleiten ist, wie Gleichung 25, S. 614, lautet:

$$\frac{\zeta}{T} = \frac{s - \sigma}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial T}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

wenn bekanntlich ζ die latente Schmelzwärme, σ das specifische Volumen des festen Körpers, s das specifische Volumen derselben Substanz im flüssigen Zustande bei derselben Temperatur ist, und unter $\frac{\partial p}{\partial T}$ der partielle Differentialquotient des Druckes nach der Temperatur, bei constantem Volumen, verstanden wird.

Diese Gleichung unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von der Gleichung 22 (S. 610), welche uns der erste Hauptsatz liefert, dass sie unmittelbar mit den Ergebnissen von Versuchen verglichen werden kann, dass somit eine Controle der theoretischen Consequenzen des zweiten Hauptsatzes möglich ist.

Es ist überhaupt den Ergebnissen des zweiten Hauptsatzes eigenthümlich, dass man meist in der Lage ist, die Folgerungen aus diesem Satze direct durch Versuche zu controliren oder auf die Praxis übertragen zu können.

Die oben angeführte Gleichung kann man auch folgendermaassen schreiben:

$$(s - \sigma) \cdot \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{J \cdot \zeta}{T}.$$

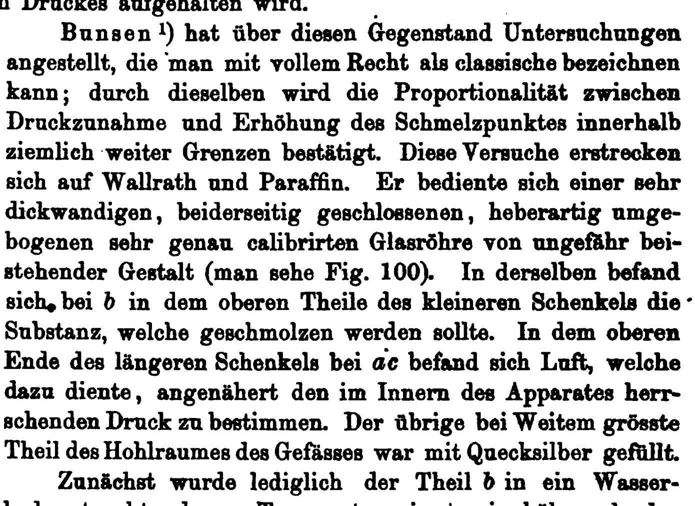
Die rechte Seite dieser Gleichung ist für alle bekannten Körper positiv, denn jederzeit müssen, wenn eine Schmelzung eintreten soll, die Körper, welche die schmelzende Substanz umgeben, einen Theil ihrer Wärme abgeben. — Demnach muss auch die linke Seite der Gleichung

immer positiv sein, d. h. $s - \sigma$ und $\frac{\partial p}{\partial T}$ müssen immer dasselbe Vorzeichen besitzen.

Bei den meisten Substanzen ist bekanntlich das Volumen im flüssigen Zustande grösser als im festen, $s - \sigma$ ist also meist positiv. Bei diesen Körpern muss auch $\frac{\partial p}{\partial T}$ positiv sein; dies aber bedeutet, dass der Druck um eine gewisse kleine Grösse wachsen muss, wenn die Schmelztemperatur um einen unendlich kleinen, positiven Betrag zunehmen soll. Wenn man diese Schlussfolgerungen auf endliche Verhältnisse überträgt, so ergiebt sich hieraus, dass man in den weitaus meisten Fällen durch eine Erhöhung des Druckes, dem der Körper ausgesetzt ist, den Schmelzpunkt erhöht.

Dieses Resultat unserer theoretischen Betrachtungen wird auch durch die Erfahrung durchaus bestätigt und stimmt vollkommen mit analogen Erscheinungen auf dem Gebiete der Molekularphysik überein. In jedem Körper, in welchem bei dem Schmelzungsprocesse eine Volumenzunahme stattfindet, kann man voraussetzen, dass sich die Moleküle beim Schmelzen von einander entfernen, dann ist es aber auch sehr wohl verständlich, dass dieses Auseinanderrücken der Moleküle durch eine Zunahme des äusseren Druckes aufgehalten wird.

Fig. 100.



Bunsen [1]) hat über diesen Gegenstand Untersuchungen angestellt, die man mit vollem Recht als classische bezeichnen kann; durch dieselben wird die Proportionalität zwischen Druckzunahme und Erhöhung des Schmelzpunktes innerhalb ziemlich weiter Grenzen bestätigt. Diese Versuche erstrecken sich auf Wallrath und Paraffin. Er bediente sich einer sehr dickwandigen, beiderseitig geschlossenen, heberartig umgebogenen sehr genau calibrirten Glasröhre von ungefähr beistehender Gestalt (man sehe Fig. 100). In derselben befand sich, bei b in dem oberen Theile des kleineren Schenkels die Substanz, welche geschmolzen werden sollte. In dem oberen Ende des längeren Schenkels bei ac befand sich Luft, welche dazu diente, angenähert den im Innern des Apparates herrschenden Druck zu bestimmen. Der übrige bei Weitem grösste Theil des Hohlraumes des Gefässes war mit Quecksilber gefüllt.

Zunächst wurde lediglich der Theil b in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperatur ein wenig höher als der Schmelzpunkt der zu untersuchenden Substanz war. Der Körper schmolz in Folge dessen; wenn man hierauf das Bad sich abkühlen liess, so wurde er fest, die Temperatur, bei wel-

[1]) Bunsen, Einfluss des Druckes auf die chemische Natur der plutonischen Gesteine. Pogg. Ann. Bd. 81, S. 562.

cher dies geschah, wurde durch ein Thermometer gemessen, welches neben dem Apparate in das Bad eintauchte.

Hierauf wurde der Versuch wiederholt, und zwar tauchte man diesmal nicht nur den Theil *b* in das heisse Wasser, sondern auch einen Theil der Röhre *bc*. Das in der Röhre enthaltene Quecksilber dehnte sich aus und brachte dadurch, dass es die in *ac* enthaltene Luft comprimirte, einen Druck hervor, den man durch die Volumenverminderung dieser Luftmenge angenähert bestimmen konnte. Liess man nun das Bad sich abkühlen, so begann der Körper zu erstarren, dies fand jedoch bei einer höheren Temperatur statt, als vorher.

Der Druck, unter dem die Erstarrung erfolgte, konnte beliebig geändert werden, jenachdem man ein grösseres oder kleineres Stück von *BD* eintauchte. Nur die Versuche über Wallrath sind etwas ausgedehnter, dieselben führen auf folgende Resultate:

Schmelztemperatur des Wallrathes.

Druck in Atmosphären.	Temperatur der Erstarrung.	Verhältniss zwischen Druckzunahme und Zunahme der Temperatur $\frac{\Delta p}{\Delta t}$
	° C.	
1	47,7	
		$\frac{28}{0,6} = 46,6$
29	48,3	
		$\frac{95}{2} = 47,5$
96	49,7	
		$\frac{140}{2,8} = 50$
141	50,5	
		$\frac{155}{3,2} = 48,4$
156	50,9	

Die Zahlen der letzten Spalte sind so wenig von einander verschieden, dass man annehmen kann, die Zunahme der Schmelztemperatur sei der Druckzunahme proportional.

Ueber das Paraffin sind nur drei Versuche angestellt worden, dieselben ergaben:

Schmelztemperatur des Paraffins.

Druck in Atmosphären.	Temperatur der Erstarrung.	Verhältniss zwischen Druckzunahme und Zunahme der Schmelztemperatur.
	° C.	
1	46,3	
		$\frac{84}{2,6} = 32,3$
85	48,9	
		$\frac{99}{2,7} = 36,7$
100	49	

Man kann jedoch aus den Zahlen der letzten Spalte dies Mal keine brauchbaren Resultate ableiten.

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte Hopkins [1]), welcher den Einfluss des Druckes auf die Schmelztemperatur von Wallrath, Wachs, Stearin und Schwefel untersucht hat.

Er schloss die zu untersuchenden Substanzen in einen Cylinder ein und comprimirte dieselben durch einen eingepressten Stempel. Der Moment des Flüssigwerdens wurde dadurch merklich gemacht, dass eine eiserne Kugel auf den Boden des Cylinders hinabsank. Es ergaben sich folgende Resultate:

[1]) Hopkins, On the effect of pressure on the temperature of fusion of different substances. Athenaeum 1854, S. 1207. Dingler's Polytechnisches Journal, Bd. 134, S. 314.

Hopkins' Versuche über Schmelztemperaturen.

Druck in Atmosphären.	Wallrath.		Wachs.		Stearin.		Schwefel.	
	Schmelz-temperatur.	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Schmelz-temperatur.	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Schmelz-temperatur.	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Schmelz-temperatur.	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
	⁰ C.		⁰ C.		⁰ C.		⁰ C.	
1	51		64,5		72,5		107,0	
519	60	$\frac{518}{9} = 57,6$	74,5	$\frac{518}{10} = 51,8$	73,6	$\frac{518}{1,1} = 47,1$	135,2	$\frac{518}{28,2} = 18,4$
792	80,2	$\frac{273}{20,2} = 13,5$	80,2	$\frac{273}{5,7} = 48,0$	79,6	$\frac{273}{6,0} = 45,5$	140,5	$\frac{273}{5,3} = 51,5$

Es ist zwar deutlich eine Zunahme der Schmelztemperatur mit steigendem Drucke zu erkennen, diese Zunahme ist jedoch sehr unregelmässig und durchaus nicht proportional dem Drucke. Jedenfalls können auch die Schmelztemperaturen auf die von Hopkins gewählte Weise nur höchst unsicher bestimmt werden, so dass den Zahlengrössen der Versuche nur eine untergeordnete Bedeutung beigelegt werden kann.

2. Der Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Eises.

Während die meisten Körper beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ihr Volumen vergrössern, giebt es auch eine geringe Anzahl von Körpern, bei denen im Gegentheil die Schmelzung von einer Volumenverminderung begleitet ist. Dies ist z. B. bei dem Eise der Fall. Für diese Körper ist demnach $s - \sigma$ negativ und folglich $\frac{\partial p}{\partial T}$ ebenfalls negativ; das heisst mit anderen Worten: wenn man den äusseren Druck vermehrt, so wird hierdurch die Schmelztemperatur erniedrigt. Man konnte dieses Resultat allerdings auch auf Grund einer einfachen Analogie voraussehen; denn da sich das Wasser und sich ähnlich verhaltende Substanzen beim Schmelzen zusammenziehen, so muss der Eintritt des Ueberganges aus dem festen in den flüssigen Zustand durch eine Vermehrung des Druckes befördert werden.

Zuerst hat James Thomson [1]), ausgehend von dem zweiten Hauptsatze, in der von Carnot gegebenen Form die Gleichungen aufgestellt, welche sich auf die Erscheinungen der Schmelzung beziehen, und William Thomson [2]) hat die theoretischen Consequenzen seines Bruders auf experimentellem Wege bestätigt.

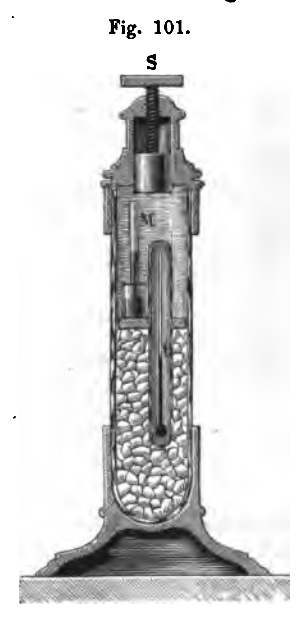
Er verwendete bei seinen Versuchen ein Gemenge von Wasser und Eis, welches er in einem Apparate, der in nebenstehender Figur 101 abgebildet ist, hohem Drucke aussetzen konnte. Dieser Apparat bestand in der Hauptsache aus einem Cylinder von dickem Glase, in dessen Innerem man durch die Schraube S einen regelmässig zunehmenden Druck herstellen konnte. Es zeigte sich, dass die Temperatur in demselben Maasse sich erniedrigte, als der durch das eingebrachte Manometer M gemessene Druck im Innern des Gefässes zunahm. Die Temperatur eines Gemenges von Eis und Wasser muss aber immer genau gleich der Schmelztemperatur des Eises sein. Somit bestimmte er die Erniedrigung der Schmelztemperatur, welche einer Druckzunahme von bekannter Grösse entsprach. Diese Temperaturerniedrigung war allerdings sehr unbedeutend, aber dieselbe konnte mit Hülfe eines sehr empfindlichen Aetherthermometers t, welches für Temperaturen, welche dem Nullpunkte sehr nahe lagen, ganz sorgfältig graduirt war, sehr genau gemessen werden. Dieses Thermometer befand sich, wie die Fig. 101 zeigt, mitten im Eise und war da-

[1]) James Thomson, Theoretical considerations regarding the effect of pressure in lowering the freezing point of water. Edinburgh Transactions, Bd. XVI (1849), S. 5.

[2]) William Thomson, Experiments on the effect of pressure in lowering the freezing point. Philosophical Magazine, 3. Serie, Bd. 37, S. 123. Clausius hat etwas später (1850) darauf aufmerksam gemacht, dass mit der Erniedrigung des Schmelzpunktes auch die Schmelzwärme ζ abnehmen müsse. Man sehe Clausius, Abhandlungen Bd. I, S. 94.

durch gegen den äusseren Druck geschützt, dass das fertige Thermometer noch in eine dickwandige Glasröhre eingeschmolzen worden war. In zwei mit möglichster Sorgfalt angestellten Versuchen entsprachen z. B. den Drucken von 8,1 und 16,8 Atmosphären Temperaturerniedrigungen um $7^1/_2$ und $16^1/_2$ Theilungseinheiten des Thermometers; dies aber betrug $0{,}059^0$ respective $0{,}129^0$ der hunderttheiligen Scala.

Fig. 101.



Zahlreiche genügend übereinstimmende Beobachtungen veranlassten Thomson, anzunehmen, dass das Verhältniss zwischen Aenderung der Schmelztemperatur und Druckänderung durch die Zahl 0,0075 dargestellt werde, d. h. dass für eine Zunahme des Druckes um eine Atmospäre der Schmelzpunkt des Eises um $0{,}0075^0$ erniedrigt werde.

Demnach wäre:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = - 0{,}0075^0,$$

wenn man mit P den in Atmosphären gemessenen Druck bezeichnet.

Es ist jedoch auch leicht, denselben Ausdruck aus der vorhin aufgestellten Formel 1) zu berechnen. Zunächst machen wir darauf aufmerksam, dass, wenn v constant ist, so ist:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial T}}.$$

Hieraus ergiebt sich unmittelbar:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{T \,.\, (s - \sigma)}{J \,.\, \zeta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

wobei p den Druck in Kilogrammen per Quadratmeter bedeutet.

In dieser Formel sind uns alle Daten, welche zur Bestimmung von $\frac{\partial T}{\partial p}$ nöthig sind, bekannt. Die Schmelztemperatur des Eises unter dem Drucke von einer Atmosphäre ist der Nullpunkt der hunderttheiligen Scala, man wird also $T = 274^0$ wählen, s ist das Volumen eines Kilogramms Wasser bei Null Grad, man weiss aus den Kopp'schen und neueren Versuchen, dass $s = 0{,}00100013$ cbm ist. Das Volumen σ des Eises ist nach den Dufour'schen Versuchen $= 0{,}001096$, man hat demnach, da nach Person $\zeta = 79{,}25$ ist, und $J = 425$ Kg:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{274 \cdot (0{,}0010001 - 0{,}001096)}{425 \cdot 79{,}25}.$$

Will man jedoch $\frac{\partial T}{\partial P}$ ableiten, so muss man berücksichtigen, dass:

$$p = P \cdot 10333$$

ist, folglich:

$$dp = 10333 \cdot dP,$$

und demnach:

$$\frac{\partial T}{\partial p} \cdot 10333 = \frac{\partial T}{\partial P}.$$

Hiernach ist schliesslich:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = 10333 \cdot \frac{274 \cdot (-0{,}000096)}{425 \cdot 79{,}25} = -0{,}00807.$$

Auf experimentellem Wege fand man:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = 0{,}0075;$$

die beiden Zahlen zeigen somit, wenn man die Schwierigkeit solcher Untersuchungen berücksichtigt, eine recht befriedigende Uebereinstimmung.

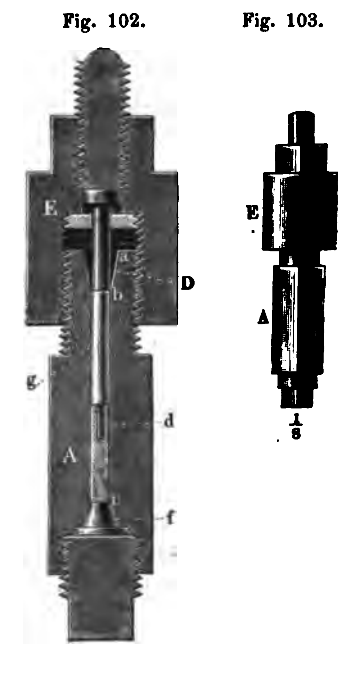
Der Schweizer Physiker Mousson hat unter Anwendung ganz ungemein grosser Drucke viel beträchtlichere Temperaturveränderungen erhalten als W. Thomson bei seinen Versuchen. Der von ihm construirte Apparat sollte nicht mehr zu genauen Messungen dienen, derselbe hatte lediglich einer Bedingung zu genügen, der der Festigkeit. Mousson bediente sich eines sehr dicken Eisengefässes, in dessen inneren Hohlraum ein Schraubenbolzen hineingeschraubt werden konnte, so dass man einen Druck von mehreren Hundert Atmosphären hervorbringen konnte. Zunächst wurde das Gefäss mit Wasser gefüllt und gleichzeitig ein kleiner Eisencylinder eingebracht, der selbstverständlich möglichst tief in dem Gefässe zu fallen strebte. Dann brachte man die Vorrichtung in eine Kältemischung; das Wasser gefror und das gebildete Eis nahm die Temperatur der Kältemischung an. Wenn hierauf mit Hülfe der Schraube, die in das Innere des Gefässes eindrang, ein enormer Druck hervorgebracht wurde, so konnte dadurch das Wasser wieder in den flüssigen Zustand übergeführt werden.

Der Apparat, dessen sich Mousson bei seinen Versuchen bediente, ist in Fig. 102 im Durchschnitte und in Fig. 103 in noch mehr verkleinertem Maassstabe ($^1/_8$ natürlicher Grösse) in einer Vorderansicht dargestellt.

Durch die Axe eines Stahlprismas A war ein cylindrischer Hohlraum gebohrt, an den man oben und unten eine conische Erweiterung angedreht hatte. Zum Verschluss beiderseitig dienten Kupferstücke b und c, welche ganz genau in die conischen Hohlräume passten. Unten wurde dieses

Kupferstück *c* durch eine Schlussschraube fest eingepresst, oben ging durch das Kupferstück *D* eine Stahlschraube, deren Mutter durch das Aufsatzstück *E* des Apparates gebildet wurde. Durch Niederschrauben dieser Mutter wurde der Kupfercylinder *g*, der als Stempel des Compressionsapparates diente, in das Innere des Hohlcylinders hineingepresst.

Fig. 102. Fig. 103.



Der Versuch selbst wurde in folgender Weise angestellt: Der Apparat wurde umgekehrt, so dass sich das Stück *E* unten befand, hierauf der Apparat bei *c* und *f* geöffnet, mit ausgekochtem Wasser gefüllt, und ein kleiner Eisencylinder *d* in den Apparat hineingestellt. Hierauf liess man das Wasser gefrieren, entfernte die durch die Ausdehnung beim Gefrieren entstandene Eismenge und verschloss den Apparat durch *cf* und die Schlussschraube. Nun kehrte man das ganze Prisma um, so dass das Ende *E* wieder nach oben kam, befestigte es in dieser Stellung (man sehe Fig. 104) an einem starken Balken, der zwischen zwei Bäumen angebracht war, und umgab den ganzen Apparat mit einer Kältemischung, deren Temperatur — 18° C. betrug.

Alsdann wurde der viereckige Kopf der Schraubenmutter *E* mit Hülfe eines passenden Schlüssels herumgedreht, und dadurch der Kupferstempel *g*

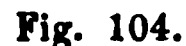


Fig. 104.



in das Innere hineingepresst, und somit das Eis comprimirt. Um eine Erwärmung durch die Compression und Reibung zu vermeiden, wurde der Schlüssel jedes Mal nur um 45 Grad gedreht und dann 5 bis 8 Minuten gewartet. Nach ungefähr 4 Stunden hatte man das anfängliche Eisvolumen um ungefähr $^1/_7$ bis $^1/_8$ comprimirt. Als man schliesslich den Apparat, noch immer in der Kältemischung, unten öffnete, folgte

unmittelbar auf *cf* das Eisenstück *d*, und erst nach diesem ein dichter Eiscylinder, der sich im Augenblicke des Oeffnens gebildet haben musste. Da sich das anfangs oben im Eise eingefrorene Kupferstück *d* schliesslich am unteren Ende des Apparates befand, so musste in Folge des Druckes das Eis flüssig geworden sein.

Es wurde dadurch der Beweis geliefert, dass Eis durch hinlänglich starken Druck bei ungefähr — 18° C. in Wasser verwandelt werden kann.

Leider ist es jedoch auch hier nicht möglich, die Ergebnisse des Versuches mit der theoretischen Formel zu vergleichen, da der Druck lediglich aus der durch die Verschiebung der Schraube hervorgebrachten Volumenverminderung und dem Compressionscoefficienten des Wassers bestimmt wird. Eine solche Rechnung gestattet natürlich durchaus keine Genauigkeit. Mousson berechnet den Druck auf 13000 Atmosphären.

Einen sehr hübschen Vorlesungsversuch über die Schmelzpunkterniedrigung durch Druck hat Bottomley [1]) mitgetheilt.

Man legt einen Eisblock zwischen zwei Bretter und legt eine Drahtschlinge über denselben, an die man unten ein Gewicht hängt, welches einen kräftigen Zug ausübt. Alsdann schneidet der Draht sofort in das Eis ein, bewegt sich in verhältnissmässig kurzer Zeit gerade durch denselben hindurch und fällt dann mit den Gewichten zu Boden. Das Eis bleibt jedoch ungetheilt, der Schnitt wird durch gefrierendes Wasser sofort wieder geschlossen.

Stellt man den Versuch mit Bindfaden an, so dringt derselbe kaum oberflächlich in das Eis ein und friert dann in demselben fest.

Die Erklärung ist sehr einfach. Durch den bedeutenden Druck, den der Draht auf das Eis ausübt, wird der Schmelzpunkt des Eises an den gedrückten Stellen erniedrigt, das Eis, obgleich es Null Grad hat, schmilzt also vor dem Drahte. Die Wärmemenge, welche hierbei latent wird, muss der Umgebung und zumal dem Drahte, welcher ein guter Wärmeleiter ist, entzogen werden. In Folge davon wird das hinter dem Drahte in dem Schnitte befindliche Wasser, welches nur unter dem Drucke der Atmosphäre steht, unter Null Grad abgekühlt, gefriert und füllt dadurch den Schnitt wieder mit Eis aus.

Verwendet man eine schlechtleitende Hanfschnur, so kann die zur Schmelzung nöthige Wärmemenge nicht rasch genug von der Umgebung geliefert werden, und in Folge dessen friert eine Schnur bald in das Eis ein. Die Temperaturerniedrigung des Drahtes unter Null Grad kann auch leicht nachgewiesen werden, wenn man über ein Eisstück ein Thermoelement legt, welches aus einem Stahl- und einem Neusilberdrahte besteht, die herabhängenden Drähte durch Gewichte spannt und die Enden der Drähte mit einem Galvanometer verbindet. Der Ausschlag des Gal-

---

[1]) James Thomson Bottomley, Schmelzen und Wiedergefrieren des Eises. Pogg. Ann. Bd. 148, S. 192 bis 195.

vanometers, welcher auf eine Abkühlung der Löthstellen deutet, tritt sofort ein, wenn man die Drähte durch Anhängen von Gewichten auf das Eis drücken lässt.

3. Die Plasticität und Regelation des Eises.

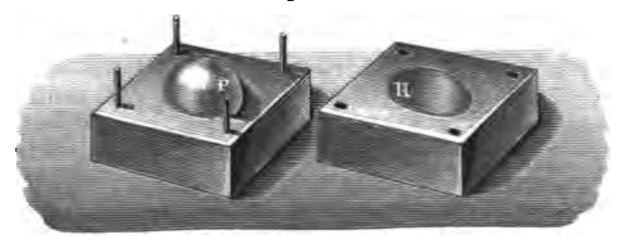
Diese Versuche von Thomson und Mousson sind sehr wichtig, da dieselben die Möglichkeit zeigen, die scheinbare Plasticität des Eises in jenen grossen Massen, welche die Gletscher bilden, zu erklären. Die Gletscher zeigen bekanntlich ein ganz ähnliches Verhalten wie schlammige zähe Massen; sie wandern langsam an den Bergwänden herunter, dabe schreitet die Mitte rascher vorwärts als die Ränder (die Mitte durchschnittlich, je nach dem Gefälle, im Sommer 50 bis 110 cm pro Tag, im Winter ungefähr halb soviel) und die Bewegung der Oberfläche ist rascher als die der inneren Theile.

Rendu (vormals Bischof von Annecy in Savoyen) und später Forbes[1]) suchten diese Thatsachen durch die Annahme zu erklären, dass das Eis in grossen Massen plastisch, in kleinen Quantitäten dagegen spröde sei.

Man braucht wohl kaum zu erwähnen, dass es naturwissenschaftlich vollkommen unzulässig ist, einem Körper entgegengesetzte Eigenschaften zuzuschreiben, je nachdem er in grossen Massen oder in kleinen Massen auftritt.

Diese Unhaltbarkeit des einen Theiles der Theorie von Forbes und dennoch die Richtigkeit der Annahme einer Art von Plasticität wurde schliesslich durch ein Experiment von Tyndall nachgewiesen. Dieser zeigte nämlich, dass kleine Eismassen genau dieselbe Plasticität besässen wie grosse. Er nahm zu diesem Zwecke ein Stück vollkommen durchsichtiges Eis, brachte dasselbe in eine Form von Buchsbaum und comprimirte die Masse in dieser Form (man sehe Fig. 105) kräftig mit Hülfe

Fig. 105.



einer hydraulischen Presse. Das Eis brach hierdurch in tausend und aber tausend kleine Stücken, dieselben schmolzen sofort zusammen und

[1]) Proc. Roy. Soc. Bd. X.

gaben eine vollkommen durchsichtige Eismasse, welche genau die Gestalt der Höhlung angenommen hatte. Dieser Versuch, welcher für die Erklärung der an den Gletschern beobachteten Erscheinungen von grosser Bedeutung ist, findet durch die theoretischen Untersuchungen von James Thomson und Clausius und durch die Experimentaluntersuchungen von William Thomson seine vollkommene Erklärung. Stellt man den Tyndall'schen Versuch an einem Stücke Glas oder an einem Felsblocke an, so werden die Ecken des Körpers zwar auch abgebrochen und der Körper zertrümmert, die Bruchstücke aber bleiben getrennt und haften nicht an einander und bilden, wenigstens mit Hülfe der Drucke, die wir hervorzubringen im Stande sind, keine gleichförmigen, zusammenhängenden Massen. Wenn man dagegen auf das Eis lediglich den mässigen Druck einer kleinen hydraulischen Presse wirken lässt, so bricht das Eis in Stücke; diese Stücke gleiten aneinander hin, bis die Masse die Gestalt der Form angenommen hat, und werden endlich wieder fest. Der ganze Process zerfällt hierbei in drei einzelne Vorgänge: 1) Das Zerbrechen des Eises ist lediglich eine Folge des ungleichmässigen Druckes, der an verschiedenen Punkten der Masse stattfindet; es geschieht dies sehr leicht, da Eis gegen Zugkräfte eine ungemein geringe Nachgiebigkeit und Festigkeit besitzt [1]). 2) Die nun einmal gebildeten Eisstücke üben an den Punkten, in denen sie sich berühren, einen Druck auf einander aus; durch diesen Druck wird die Schmelztemperatur in diesen Punkten erniedrigt. An diesen Stellen befindet sich dann das Eis demnach auf einer Temperatur, welche höher als die Schmelztemperatur desselben ist; nun kann aber ein Körper auf einer höheren Temperatur als seine Schmelztemperatur, nicht wohl in festem Zustande bestehen, in Folge dessen wird an den Berührungsstellen der Eisstücke Schmelzung stattfinden. Sehr bald wird sich zwischen den berührenden Flächen eine Flüssigkeitsschicht befinden, welche es den Bruchstücken möglich macht an einander hin zu gleiten, bis sich dieselben von Neuem berühren, nachdem sie sich sämmtlich in einem Sinne bewegt haben, welcher die Gestalt der Eismasse der Gestalt der Form ähnlicher gemacht hat. 3) Dass aber die Eisbrocken schliesslich an einander haften und ein einziges, durchsichtiges Stück bilden, beruht auf einer Eigenthümlichkeit des Eises, auf welche zuerst (1850) Faraday aufmerksam gemacht hat, und welche nach dem Vorschlage des Dr. Hooker „Regelation" genannt worden ist. Wie schon vorhin erwähnt, findet an denjenigen Stellen, an denen sich die Eisstücke berühren, in Folge des Druckes Schmelzung statt; dieser Schmelzprocess veranlasst eine Abkühlung der benachbarten Eismasse bis auf die unter 0° liegende Temperatur des unter höherem Drucke schmelzenden Eises. Das gebildete Schmelzwasser vertheilt sich in die Poren der gesammten Masse und der Ueberdruck, welcher an einigen

[1]) Man sehe: H. Moseley, On the mechanical properties of ice. Phil. Mag., 4. Serie, Bd. 39, S. 1 bis 8 (1870) und: Pfaff, Versuche über die Plasticität des Eises, Pogg. Ann. Bd. 155, S. 169 bis 174 (1875).

Punkten herrschte, verschwindet. Sobald aber der Ueberdruck verschwindet, gefriert das Wasser, welches nunmehr kälter als die Schmelztemperatur ist, und bewirkt so die Verschweissung der vorher getrennten Eisstücke.

Diese hier aufgeführten verschiedenen Phasen werden sich so lange unaufhörlich wiederholen, bis schliesslich die ganze Eismasse die Gestalt der Form angenommen hat. Die Wirkung wird erst aufhören, wenn man eine zusammenhängende feste Masse erhalten hat, welche in allen ihren Punkten demselben Drucke ausgesetzt ist.

Es ist auch wohl verständlich, dass dieselbe Erscheinung, welche unter dem Drucke einer hydraulischen Presse stattfindet, auch unter geringerem Drucke in vermindertem Maasse eintreten muss. Die Erfahrung zeigt auch wirklich, dass, wenn man zwei Eisstücke in einem Raume, dessen Temperatur höher als der Schmelzpunkt des Eises ist, z. B. in warmem Wasser, auch nur zur Berührung bringt, so schweissen sich diese Eisstücke sofort zusammen. Diese Thatsache war es, auf die Faraday zuerst in einer Vorlesung in der Royal Institution aufmerksam machte; er hielt die Regelation für eine absonderliche Eigenthümlichkeit des Eises, während es nach dem Vorgange von Thomson und Helmholtz von den meisten Physikern für eine gemeinsame Eigenschaft aller solcher Substanzen gehalten wird, deren Schmelztemperatur mit steigendem Drucke abnimmt. Ein noch so schwacher Druck, den zwei sich berührende Eisstücke auf einander ausüben, genügt, um eine theilweise Schmelzung hervorzubringen, diese Schmelzung führt eine sehr geringfügige Abkühlung der benachbarten Eisparthien nach sich, welche ihrerseits beim Aufhören des Druckes ein Gefrieren des gebildeten Eises und somit das Anhaften zweier sich nur lose berührender Eisstücke veranlasst.

Man hat auch versucht, auf wesentlich andere Weise diese eigenthümliche Erscheinung der Regelation zu erklären. Wenn sich nämlich zwei Eisstücke berühren, so bildet die entstehende Flüssigkeitsschicht eine sehr concave capillare Oberfläche, in deren Innerem der Druck beträchtlich geringer als der der freien Atmosphäre sein kann. Demnach kann in diesem Wasser, dessen Moleküle unter geringerem Drucke stehen, das Gefrieren dann auch bei einer höheren Temperatur als bei Null Grad erfolgen.

Mir erscheint es als wahrscheinlich, dass, wenn man die Theorie der Regelation [1]) nicht überhaupt noch als eine offene Frage ansehen will (wie dies z. B. Tyndall thut), man die Ausdehnung des Wassers beim Erstarren und die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Druck noch in anderem Sinne berücksichtigen muss.

---

[1]) Pfaundler (Neue Theorie der Regelation des Eises, Berichte der Wiener Akademie, Mathem. naturw. Classe, Bd. 59, II. Abthl., S. 201 bis 206) hat die Regelationserscheinungen durch Betrachtungen verständlich zu machen gesucht, welche sich auf die Clausius'sche mechanische Erklärung der Aggregatsänderungen stützen.

Da sich nämlich das Wasser beim Gefrieren ausdehnt, so werden solche Eiskrystalle, welche als Ausfüllung der Hohlräume zwischen anderen bereits gebildeten entstehen, einen gewissen Druck auf die früher gebildeten ausüben und erfahren. Da aber diesem Drucke wegen der Cohäsion nicht vollkommen nachgegeben werden kann, so wird im Innern des Eises ein höherer Druck und folglich auch eine etwas niedrigere Schmelztemperatur als an der Oberfläche bestehen, da an der Oberfläche die Moleküle einer solchen Spannung nicht ausgesetzt sind. Kommen nun zwei schmelzende Eisstücke selbst ohne jeden Druck mit einander in Berührung, so werden die unmittelbar benachbarten, zwischen Eisparthien liegenden, freien Wassertheilchen durch Leitung die Temperatur der schmelzenden, theilweise gepressten Eistheile annehmen, gefrieren und damit das Zusammenschweissen bewirken.

Auch die grosse Sprödigkeit des Eises gegen Zugkräfte, welche besonders Tyndall in seiner Gletschertheorie betont, würde durch die Annahme einer solchen inneren Spannung im Eise ihre Erklärung finden.

Man kann sich leicht vorstellen, dass derartige Betrachtungen von hoher Bedeutung für die Physik der Erde sind. Ganz besonders hat Tyndall in seinem Werke: „Glaciers of the Alps“ [1]) und „In den Alpen“ [2]) die Consequenzen dieser wichtigen naturwissenschaftlichen Thatsache entwickelt. Wir werden im zweiten Bande dieses Buches, bei Besprechung der Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie in der Geologie, ausführlicher auf die Gletschertheorie zurückkommen. An jener Stelle werden wir dann auch auseinandersetzen, wie aus den Bischof'schen Versuchen, nach welchen alle untersuchten Felsarten beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand eine Contraction von beinahe 20 Proc. erleiden und aus den bekannten Sätzen über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke folgt, dass unsere Erde in der Hauptsache bereits ein starrer Körper ist und nicht, wie man meistentheils noch annimmt, ein feuerflüssiger Körper mit einer verhältnissmässig dünnen festen Kruste [3]).

---

[1]) Murray, London 1860.

[2]) Deutsche autorisirte Ausgabe mit einem Vorworte von G. Wiedemann, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1872. Man sehe auch: Helmholtz, Populäre wissenschaftliche Vorträge, Heft 1, Eis und Gletscher, S. 95 bis 129. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1865.

[3]) Man sehe einige Andeutungen hierüber auch in: Thomson und Tait, Theoretische Physik. Deutsch von Helmholtz und Wertheim, Bd. II, S. 451. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.

E. Ueber die thermischen Curven bei Dampf- und Flüssigkeitsgemischen.

1. Vorbetrachtungen; die Grenzcurven.

Für ein vollkommenes Gas gilt bekanntlich die Formel:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R,$$

wenn man die Gewichtseinheit der Substanz betrachtet; untersucht man dagegen die Gewichtsmenge M, deren Volumen V ist, so ist:

$$v = \frac{V}{M},$$

und dann lautet die Gleichung:

$$p \cdot \frac{V}{M} = R \cdot \left(\frac{1}{\alpha} + t\right), \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

wenn man mit α, wie immer, den Ausdehnungscoefficienten vollkommener Gase und mit t die Temperatur in Celsiusgraden bezeichnet.

Wählt man nun hierin t und v als unabhängige Variabeln und trägt dieselben als Coordinaten eines rechtwinkligen Axenkreuzes auf, so sind in dieser, von der früher von uns gewählten etwas verschiedenen Darstellungsweise:

1) Die Linien constanter Temperatur, oder die Isothermen gerade Linien, welche der Volumenaxe parallel sind (z. B. in Fig. 106 AA', a. folg. S.).

2) Die Linien constanten Volumens sind der Temperaturaxe parallele Gerade (in Fig. 106 BB').

3) Die Linien constanten Druckes, deren Gleichung:

$$\frac{M \cdot R \cdot \left(\frac{1}{\alpha} + t\right)}{V} = Const.$$

lautet, sind Gerade, welche alle von einem Punkte ausgehen, der die Coordinaten $v = 0$ und:

$$t = -\frac{1}{\alpha} = -274^0$$

hat. Es ist dies z. B. für den Punkt P die Gerade CC' (Fig. 106).

Wendet man eine ähnliche Betrachtungsweise auf einen anderen Körper, z. B. Wasser, an, so ist dessen Zustandsgleichung:

$$f(p, t, v) = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

Führt man nun bei constantem Drucke dem Wasser Wärme zu, so dehnt es sich zunächst durch Wärmezufuhr aus und erhöht seine Temperatur.

Fig. 106.

Hat dann die Temperatur den Siedepunkt erreicht, so bleibt dieselbe während des Verdampfungsprocesses constant bis alles Wasser verdampft ist. Bei weiterer Wärmezufuhr steigt dann die Temperatur wieder, während sich das Volumen während des ganzen Processes fortwährend vergrössert.

Die Curve constanten Druckes hat für eine verdampfbare Flüssigkeit also ungefähr die Gestalt wie $ABCD$ in Figur 107.

Das specifische Volumen der Flüssigkeit und das specifische Volumen σ des Dampfes bleibt längs BC constant. Die Volumenänderung wird längs dieser Strecke nur dadurch herbeigeführt, dass die Quantität des Wassers abnimmt und die des Dampfes zunimmt, während die Qualitäten beider ungeändert bleiben.

Stellt man nun, statt bei einem Drucke p, dieselbe Betrachtungsweise bei einem Drucke p' an, so stellt die Curve $AB'C'D'$ den Vorgang dar, alle Theile derselben liegen höher und näher an der t-Axe, weil das Volumen kleiner ist als früher.

Bekanntlich ist (man sehe Abschnitt V, B, Gl. 25, S. 614):

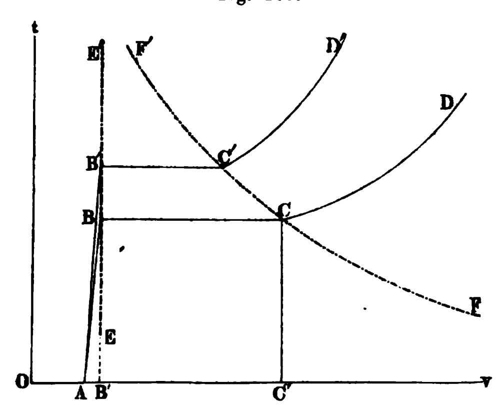
$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{J \cdot r}{T \cdot (s' - s)}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

und da stets:

$$s' > s,$$

und r, J und T stets positive Grössen sind, so ist $\frac{\partial p}{\partial t}$ immer eine positive Grösse; also wird mit wachsender Verdampfungstemperatur auch stets der Verdampfungsdruck zunehmen und umgekehrt.

Fig. 107.



So lange nun der Process $B\,C$ respective $B'\,C'$ dauert, so lange ist der sich bildende Dampf gesättigter Dampf. Auf dem Wege über C hinaus nach D, resp. über C' hinaus nach D', heisst der Dampf überhitzt.

Verbindet man nun für sehr viele, einander unendlich nahe liegender Drucke p, p' etc. die Punkte B, B' etc. mit einander, und ebenso die Punkte C, C' etc. mit einander, so erhält man zwei Grenzcurven, zwischen denen die Substanz aus einem Gemisch von Dampf und Flüssigkeit besteht.

Die Verbindungslinie EE' (Fig. 107) der Punkte B, B' etc. ist nahezu eine verticale Linie, da die Volumenänderung einer Flüssigkeit durch Zunahme des Druckes und der Temperatur bekanntlich, im Vergleich mit der Volumenänderung des Dampfes unter gleichen Umständen, nur sehr gering ist. Die obere Grenzcurve, die Verbindungslinie der Punkte C, C' C'' etc. ist durch die Formel 3) bestimmt, da $\frac{\partial p}{\partial t}$ und r als Functionen der Temperatur aus Regnault's Versuchen bekannt sind.

Diese beiden Curven werden Grenzcurven genannt, weil zwischen ihnen das Gebiet liegt, in welchem die Substanz aus einem Gemische von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe besteht. Jenseits der oberen Grenzcurve ist die Substanz lediglich überhitzter Dampf, jenseits der unteren Grenzcurve besteht sie nur als Flüssigkeit [1]).

[1]) Beide Curven laufen bei der kritischen Temperatur in eine einzige zusammen.

Wählt man, wie es bisher immer von uns geschehen ist, Druck und Volumen als Coordinaten, so ist die Curve, welche die Abhängigkeit des specifischen Volumens des gesättigten Dampfes von seinem Drucke darstellt, einigermaassen bekannt. Zeuner nennt dieselbe die Curve constanter Dampfmenge und hat gefunden, dass die Beziehung zwischen dem Drucke des gesättigten Dampfes p und seinem specifischen Volumen s' für Wasserdampf sehr genau durch die empirische Formel:

$$p \,.\, s'^{1,0646} = 1,704 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

dargestellt wird, wenn p in Atmosphären gemessen wird und s' die Anzahl Cubikmeter ist, welche ein Kilogramm gesättigten Dampfes einnimmt.

Zeuner [1]) berechnet z. B. $\frac{1}{s'} = \gamma'$, die Dichte des gesättigten Wasserdampfes, nach dieser Formel und vergleicht die so erhaltenen Werthe mit denjenigen, welche sich als Resultat der Formel 3) früher ergeben haben.

Wir reproduciren seine Zusammenstellung in nachstehender Tabelle. Es ergiebt sich eine Uebereinstimmung, welche vermuthen lässt, dass man es hier wahrscheinlich mit einem Gesetze und nicht bloss mit einer empirischen Formel zu thun habe.

Druck in Atmosphären.	Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes.	
	Wahrer Werth berechnet nach Gl. 3).	Berechnet nach Zeuner's Form. 4).
0,5	0,315	0,316
1	0,606	0,606
2	1,163	1,162
3	1,702	1,701
4	2,230	2,229
6	3,263	3,262
8	4,274	4,274
10	5,270	5,270
12	6,254	6,255
14	7,228	7,229

Aus dieser Zeuner'schen Formel lässt sich auch sofort ein Ausdruck für die obere Grenzcurve entwickeln.

Wenn man die Zeuner'sche Gleichung:

$$p \,.\, s'^{n} = C' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

logarithmirt und auf s' reducirt, ergiebt sich:

---

[1]) Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl. 1865, S. 294.

$$log\ s' = \frac{log\ C' - log\ p}{n}.$$

Nun kann aber nach Rankine's Untersuchungen (man sehe Anmerkung zu S. 596):

$$log\ p = A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

gesetzt werden; hieraus folgt sofort, dass:

$$log\ s' = \frac{log\ C' - A}{n} + \frac{B}{n\ .\ T} + \frac{C}{n\ .\ T^2} \quad \ldots\ldots \quad 7)$$

Es kann somit s' als Function der absoluten Temperatur durch eine empirische Formel von der Gestalt:

$$log\ s' = \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{T} + \frac{\mathfrak{C}}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

dargestellt werden, worin $\mathfrak{A}$, $log\ \mathfrak{B}$, $log\ \mathfrak{C}$ folgende Werthe haben:

$$\mathfrak{A} = -\ 4{,}4167 \quad log\ \mathfrak{B} = 3{,}15395 \quad log\ \mathfrak{C} = 5{,}06100$$

und unter dem Logarithmus der gemeine Logarithmus verstanden ist.

2. Die Zustandsänderung eines Dampf- und Flüssigkeitsgemisches längs einer adiabatischen Curve [1]).

Wir wollen nun zunächst zusehen, wie sich ein Gemisch von Flüssigkeit und Dampf verhält, wenn sich dasselbe ausdehnt, ohne Wärme von aussen aufnehmen oder an äussere Körper abgeben zu können. Unter solchen Umständen wird sich die Temperatur des Gemisches ändern und ebenso das Verhältniss x, in welchem die vorhandene Dampfmenge zur Menge der Flüssigkeit steht. Bei einer Ausdehnung hat ferner der Dampf den äusseren Druck zu überwinden, bei einer Compression wird dagegen der Dampfdruck vom äusseren Drucke überwunden, während also in dem ersten Falle das Gemisch eine positive Arbeit leistet, wird im zweiten Falle von demselben eine negative Arbeit hervorgebracht. Wir wollen voraussetzen, dass der Kolben, auf den der Dampf wirkt, so langsam seinen Ort ändere, dass er in keinem Falle eine merkliche lebendige Kraft erlangt.

---

[1]) Man sehe: Clausius, Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine (1856), Abhandlungen Bd. I, S. 155 bis 241. Auf anderem Wege war früher auch schon Rankine fast genau zu demselben Resultate gelangt, in einer Abhandlung, betitelt: On the geometrical representation of the expansive action of heat, and the theorie of thermo-dynamic engines. Phil. Transact. (1854) Bd. 144, S. 115 bis 175. Die umfassendste Behandlung dieses Gegenstandes hat Zeuner in seinen Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie, S. 321 bis 346, gegeben.

Dann ist es sehr leicht, die Differentialgleichung aufzustellen, nach der sich die Erscheinung richtet. Wir haben es dann mit denselben Bedingungen zu thun, welche wir im zweiten und vierten Theile des Kreisprocesses angenommen haben, den wir in B, 4, S. 573 betrachtet haben.

Wir wollen auf die Gleichung zurückgehen, die wir schon damals abgeleitet haben und wollen nur zum Theil neue Bezeichnungen einführen. Mit π soll das Gesammtgewicht des Gemisches, mit P das Gewicht des Dampfes allein bezeichnet werden. Die Temperatur T soll die unabhängige Variabele sein. Eine unendlich kleine Veränderung dT der Temperatur T veranlasst dann eine Aenderung dP des Dampfgewichtes P, deren Vorzeichen wir zunächst noch nicht bestimmen können. Die Wärmemenge, welche zu dieser Zustandsänderung nöthig ist, besteht aus drei Theilen: 1) Der erste dieser Theile ist die latente Wärme der Verdampfung für das Dampfgewicht dP, dieselbe ist mithin $r.dP$; 2) kommt die Wärmemenge in Betracht, welche das Flüssigkeitsgewicht $\pi - P$ absorbirt, welches immer mit dem Dampfe in Berührung bleibt; diese Wärmemenge ist gleich $(\pi - P) . \mu . dT$, wenn man mit μ die specifische Wärme der siedenden Flüssigkeit:

$$\mu = c_p + h \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \quad \ldots \ldots \ldots \quad 9)$$

(man sehe S. 615) bezeichnet; 3) kommt die Wärmemenge $P . m . dT$ hinzu, welche der Dampf absorbirt, wenn:

$$m = c_p' + h' . \frac{\partial f}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 10)$$

wiederum die specifische Wärme des gesättigten Dampfes ist (man sehe S. 578, Gl. 8).

Mithin hat man:

$$\pi . dQ = r . dP + (\pi - P) . \mu . dT + P . m . dT\text{[1]} \quad . \; . \quad 11)$$

Wenn man hierin:

$$dP = \frac{\partial P}{\partial T} \cdot dT$$

einsetzt, ergiebt sich:

$$\pi . dQ = r \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \cdot dT + (\pi - P) . \mu . dT + P . m . dT.$$

Nun haben wir aber früher (Abschnitt V, B, S. 619, Z. 8 v. o.) für m einen Werth gefunden, nämlich:

$$m = \frac{\partial r}{\partial T} + \mu - \frac{r}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 12)$$

Wenn man dies in 11) einführt, erhält man:

[1]) In m und μ ist die für äussere Arbeit aufzuwendende Wärme bekanntlich schon eingeschlossen.

$$\pi \,.\, dQ = r \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \cdot dT + \pi \,.\, \mu \,.\, dT - P \,.\, \mu \,.\, dT + P \cdot \frac{\partial r}{\partial T} \cdot dT$$
$$+ P \,.\, \mu \,.\, dT - \frac{P \cdot r \,.\, dT}{T}.$$

Berücksichtigt man, dass:

$$r \cdot \frac{\partial P}{\partial T} + P \cdot \frac{\partial r}{\partial T} = \frac{\partial (P \,.\, r)}{\partial T}$$

ist, so ergiebt sich:

$$\pi \,.\, dQ = \frac{\partial (P \,.\, r)}{\partial T}\, dT - \frac{P \,.\, r}{T} \cdot dT + \pi \,.\, \mu \,.\, dT \quad . \quad . \quad 13)$$

Für die adiabatische Curve ist $dQ = 0$, mithin erhält man als Differentialgleichung derselben:

$$0 = \frac{\partial (P \,.\, r)}{\partial T} - \frac{P \,.\, r}{T} + \pi \,.\, \mu.$$

Wenn man nun beiderseitig mit T dividirt und von einem Anfangszustande, den wir durch Grössen mit dem Index Null bezeichnen wollen, bis zu einem beliebigen Zustande, der durch keinen Index ausgezeichnet werden soll, integrirt und beachtet, dass:

$$\int \frac{T \cdot \dfrac{\partial (P \,.\, r)}{\partial T} - P \,.\, r}{T^2} \cdot dT = \int \left[\frac{d\,(P \,.\, r)}{T} - \frac{P \,.\, r}{T^2} \cdot dT \right]$$
$$= \int d\left(\frac{P \,.\, r}{T}\right) = \frac{P \,.\, r}{T}$$

ist, so erhält man als Gleichung der adiabatischen Curve eines Dampf- und Flüssigkeitsgemisches:

$$\frac{P \,.\, r}{T} - \frac{P_0 \,.\, r_0}{T_0} + \pi \cdot \int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

Berücksichtigt man, dass:

$$\frac{P}{\pi} = x$$

das Gewicht der in der Gewichtseinheit des Gemisches enthaltenen Dampfmenge bezeichnet, so kann man auch schreiben:

$$\frac{x \,.\, r}{T} - \frac{x_0 \cdot r_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 15)$$

Dieser Ausdruck enthält die vollständige Lösung der Aufgabe. Bei Anwendung der Gleichung 14) oder 15) wird man für μ ohne wesentlichen Fehler c_p, die specifische Wärme des Wassers bei constantem Drucke, einsetzen können; c_p ist aber bekanntlich fast vollkommen constant und

variirt nur sehr wenig nach einer ganzen algebraischen Function zweiten Grades mit der Temperatur.

Rankine [1]) hat versucht, die adiabatische Curve eines Dampf- und Flüssigkeitsgemisches durch eine empirische Formel von der Gestalt:

$$p \, . \, v^{\mu} = Const.$$

darzustellen. Er gab an, dass man $\mu = \frac{10}{9}$ setzen solle. Zeuner [2]) hat gezeigt, dass man mit einer für praktische Fälle genügenden Genauigkeit

$$\mu = 1{,}035 + 0{,}1 \, x$$

setzen kann, wenn x zwischen den Grenzen 0 und 0,70 bleibt.

Hierin ist x das anfänglich in der Gewichtseinheit des Gemisches enthaltene Dampfgewicht. Auch Grashof [3]), welcher früher glaubte, dass μ, wie bei der adiabatischen Curve vollkommener Gase,

$$\mu = 1{,}41$$

sei, hat in neuerer Zeit empirische Formeln entwickelt, dieselben sind jedoch sehr complicirt.

Die vorstehende Gleichung genügt, um unmittelbar die Dampfgewichte zu berechnen, welche in jedem Augenblicke vorhanden sind. Ebenso kann man das specifische Volumen und die in irgend einem Abschnitte geleistete äussere Arbeit leicht berechnen. Von einer Benutzung der empirischen Formeln sehen wir hierbei ab.

Zunächst wollen wir das wirkliche Volumen des Gemisches von Dampf und Flüssigkeit berechnen, wir wollen für diese Grösse den Buchstaben u gebrauchen; s' sei das specifische Volumen des gesättigten Dampfes, s das Volumen der Gewichtseinheit der Flüssigkeit, welche sich mit ihrem Dampfe in Berührung befindet.

Alsdann ist:

$$u = P \, . \, s' + (\varkappa - P) \, . \, s,$$

oder:

$$u = \varkappa \, . \, s + P \, . \, (s' - s) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 16)$$

$\varkappa \, . \, s$ kann selbst innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen unter den hier vorausgesetzten Bedingungen als fast ganz unveränderlich angesehen werden; die Aenderungen der Grösse u werden deshalb ganz vorzugsweise von dem zweiten Gliede $P . (s' - s)$ abhängen. Der Factor $s' - s$ kommt aber bekanntlich auch in der Gleichung 3), S. 669:

$$\frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{r}{T}$$

---

[1]) Rankine, A manual of the steam engine and other prime movers, 2. Aufl. 1859, S. 385.

[2]) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., 1865, S. 342.

[3]) Grashof, Theoretische Maschinenlehre, Bd. I, 1872, S. 174 und 175.

vor, welche wir aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitet haben. Man kann dieselbe auch in folgende Gestalt bringen:

$$(s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = J \cdot \frac{r}{T},$$

und wenn man dieselbe auf den Anfangszustand anwendet, d. h. alle Grössen mit der Null versieht, so hat man:

$$(s_0' - s_0) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_0 = J \cdot \frac{r_0}{T_0}.$$

Multiplicirt man nunmehr die obere Gleichung mit P und die untere mit P_0, und subtrahirt dieselben von einander, so erhält man:

$$P \,.\, (s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} - P_0 \,.\, (s'_0 - s_0) \,.\, \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_0 = J \cdot \left\{\frac{P \,.\, r}{T} - \frac{P_0 \,.\, r_0}{T_0}\right\} \quad 17)$$

Vorher hatten wir die Gleichung 14) gefunden:

$$\frac{P \,.\, r}{T} - \frac{P_0 \,.\, r_0}{T_0} + \pi \cdot \int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT = 0;$$

wenn man dieselbe mit J multiplicirt und zu 17) hinzuaddirt, so erhält man:

$$P \,.\, (s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} - P_0 \,.\, (s_0' - s_0) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_0 + J \,.\, \pi \,.\int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT = 0.$$

Aus dieser Gleichung kann man nun $P \,.\, (s' - s)$ ableiten. Es ist:

$$P \,.\, (s' - s) = \frac{1}{\frac{\partial f}{\partial T}} \cdot \left[P_0 \,.\, (s_0' - s_0) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_0 - J \,.\, \pi \cdot \int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT\right].$$

Hiernach ist mit Rücksicht auf 16) das gesuchte wirkliche Volumen u des Gemisches:

$$u = \pi \,.\, s + \frac{1}{\frac{\partial f}{\partial T}} \cdot \left[P_0 \,.\, (s_0' - s_0) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_0 - J \,.\, \pi \cdot \int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT\right] \quad 18)$$

Es bleibt uns noch übrig, die äussere Arbeit zu bestimmen. Die während einer unendlich kleinen Volumenzunahme du geleistete äussere Arbeit ist das Product aus der Spannkraft f des gesättigten Dampfes und dem Volumenelement du; demnach ist die gesammte Arbeit L_e:

$$L_e = \int_{T_0}^{T} f \,.\, du.$$

Nun ist aber nach 16):

$$u = \pi \,.\, s + P \,.\, (s' - s),$$

und demnach:

$$du = \pi \, . \, ds + d\,[P \, . \, (s' - s)]$$ [1]).

Hiernach ist:

$$\int_{T_0}^{T} f \, . \, du = \pi \, . \int_{T_0}^{T} f \, . \, ds + \int_{T_0}^{T} f \, . \, d\,[P \, . \, (s' - s)].$$

Nun ist aber:

$$d\,\{f \, . \, P \, . \, (s' - s)\} = f \, . \, d\,[P \, . \, (s' - s)] + P \, . \, (s' - s) \, . \, df,$$

und da f eine Function von T allein ist, kann man setzen:

$$df = \frac{\partial f}{\partial T} \cdot dT.$$

Daraus ergiebt sich:

$$f \, . \, d\,[P \, . \, (s' - s)] = d\,[f \, . \, P \, . \, (s' - s)] - P \, . \, (s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \cdot dT.$$

Die bekannte Gleichung, welche wir für Dämpfe aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitet haben, lautete:

$$(s' - s) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = J \cdot \frac{r}{T}.$$

Setzt man dies in dem zweiten Gliede der rechten Seite obiger Gleichung ein, so ergiebt sich:

$$f \, . \, d\,[P \, . \, (s' - s)] = d\,[f \, . \, P \, . \, (s' - s)] - \frac{J \, . \, P \, . \, r}{T} \cdot dT.$$

Und wenn man dies in die Formel für die äussere Arbeit einführt, erhält man:

$$L_e = \int_{T_0}^{T} f \, . \, du = \pi \cdot \int_{T_0}^{T} f \, . \, ds + f \, . \, P \, . \, (s' - s) - f_0 \, . \, P_0 \, . \, (s_0' - s_0)$$

$$- J \, . \int_{T_0}^{T} \frac{P \, . \, r}{T} \cdot dT \quad \ldots \ldots \ldots \quad 19)$$

In diese Formel braucht man nur für $\frac{P \, . \, r}{T}$ den Werth einzusetzen, den man aus Gleichung 14):

$$\frac{P \, . \, r}{T} - \frac{P_0 \, . \, r_0}{T_0} + \pi \, . \int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT = 0$$

findet, um sofort die Rechnung ausführen zu können.

---

[1]) π, das Gesammtgewicht der Flüssigkeit und des Dampfes, bleibt selbstverständlich während des ganzen Vorganges unveränderlich.

Die drei Formeln, welche wir nun abgeleitet haben für die äussere Arbeit, das Volumen des Gemisches und das Dampfgewicht, welches jederzeit in dem Gemische enthalten ist, sind für alle Fälle gültig, in denen sich Dampf in Berührung mit der ihn erzeugenden Flüssigkeit ohne Wärmezufuhr oder Wärmeabgabe ausdehnt. Wenn wir von einem Anfangszustande ausgehen, in welchem das Gewicht π lediglich von gesättigtem Dampfe gebildet wird, in welchem also zunächst keine Flüssigkeit vorhanden ist, und wir lassen eine Ausdehnung eintreten, so wird je nach der Art des Dampfes (je nach dem Vorzeichen von m) der Dampf bekanntlich in überhitzten Dampf übergehen, oder eine theilweise Condensation stattfinden. Wenn wir z. B. Wasserdampf vor uns haben, so wird sich ein Theil des Dampfes condensiren, unsere Formeln werden anwendbar sein und werden uns die Gesetze der Zustandsänderung unmittelbar ergeben. Hätten wir es jedoch mit Aetherdampf zu thun, so würde der Dampf durch eine Ausdehnung überhitzt worden sein und unsere Formel würde nicht anwendbar gewesen sein. Dagegen hätte uns dieselbe für Berechnung der Erscheinung bei einer Compression dienen können, ein Fall, auf den bei Wasserdampf die Formel nicht anwendbar geblieben wäre.

Will man die von uns gefundenen Formeln 15), 18) und 19) zu numerischen Rechnungen verwenden, so kann man ohne merklichen Fehler für μ die specifische Wärme c_p der Flüssigkeit bei constantem Drucke setzen. Wenn man c_p als constant ansehen wollte, so hätte man:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT = c_p \,.\, lognat\, \frac{T}{T_0} \quad \text{. . . . . 20)}$$

Stellt man dagegen, was beträchtlich genauer ist, c_p durch eine Formel

$$c_p = a + b \,.\, t + c \,.\, t^2$$

dar, wie dies für viele Flüssigkeiten nöthig ist, so erhält man:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\mu}{T} \cdot dT = a \,.\, lognat\, \frac{T}{T_0} + b \,.\, (T - T_0) + \frac{c}{2} \cdot (T^2 - T_0^2) \quad . \quad 21)$$

Wir fügen hinzu, dass bei einer numerischen Berechnung für vorzugsweise praktische Zwecke das Glied $\int_{T_0}^{T} f \,.\, ds$ vollkommen vernachlässigt werden kann, da sich s, das specifische Volumen des Wassers, bekanntlich mit der Temperatur sehr wenig ändert.

Die obigen Entwickelungen rühren von Clausius her; derselbe hat ausserdem auch eine numerische Rechnung ausgeführt, um zu zeigen, wie beträchtlich die Differenz zwischen den Resultaten der mechanischen Wärmetheorie und den früher angenommenen Zahlen ist, welche man erhielt, wenn man annahm, dass jeder Dampf bei einer Zusammendrückung oder

Ausdehnung längs einer adiabatischen Curve gesättigt bleibe und streng dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folge. Als Anfangstemperatur hat Clausius 150° gewählt und hat, wie schon erwähnt, angenommen, dass anfänglich nur gesättigter Wasserdampf und keine Flüssigkeit vorhanden sei. Er berechnete hierauf, wie viel in dem Gemische noch Dampf vorhanden ist, wenn dasselbe soweit expandirt worden ist, dass seine Temperatur auf 125 Grad, auf 100 Grad u. s. f. gesunken ist.

Die specifische Wärme c_p wurde constant gleich 1,013, gleich dem Mittelwerthe gesetzt, der innerhalb des betrachteten Temperaturintervalles gültig ist. Alsdann ist:

$$\frac{P \,.\, r}{T} = \frac{P_0 \,.\, r_0}{T_0} + \pi \,.\, c_p \,.\, lognat \frac{T_0}{T}.$$

Ausserdem ist noch einzuführen:

$$P_0 = \pi$$
$$r = 607 - 0{,}708 \,.\, t$$
$$T_0 = 150^0 + 274^0.$$

Unter dieser Annahme erhielt Clausius [1]):

$t = T - 274$	$\frac{P}{\pi}$
° C.	
150	1
125	0,956
100	0,911
75	0,866
50	0,821
25	0,776

Hieraus ergiebt sich, dass in einer Dampfmaschine, welche mit 4,7 Atmosphären Druck arbeitet, bei vollständiger Expansion ohne Condensator beinahe $^1/_{10}$ des Dampfes im Cylinder niedergeschlagen wird; das entweichende Gemisch von Flüssigkeit und Dampf hat die gesammte Wärme verloren, welche dieser Condensation entspricht.

Die Formel 18) gestattet nun auch das Volumen des Gemisches von Dampf und Flüssigkeit zu berechnen, wenn die Ausdehnung ohne Wärmezufuhr soweit fortgesetzt worden ist, dass die Temperatur von T_0 auf T Grade gesunken ist. Clausius [2]) hat auch diese Rechnung für die angenommenen Verhältnisse durchgeführt und daneben hat er die Werthe gesetzt, welche man unter der unzulässigen, früher in der Dampfmaschinentheorie

[1]) Clausius, Abhandlungen Bd. I, S. 175.
[2]) Clausius, Abhandlungen Bd. I, S. 176.

üblichen Annahme erhält, dass der Dampf unter diesen Umständen gesättigt bleibe und dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folge.

Nach dieser falschen Annahme würde:

$$\frac{u}{u_0} = \frac{f_0}{f} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 22)$$

sein; wenn man nun $u_0 = 1$ setzt, erhält man:

t	$\frac{u}{u_0}$ nach Formel 18).	$\frac{u}{u_0}$ nach der früheren Annahme, Formel 22).
⁰ C.		
150	1	1
125	1,88	1,93
100	3,90	4,16
75	9,23	10,21
50	25,7	29,7
25	88,7	107,1

Der Fehler, den man unter Benutzung der alten unzulässigen Voraussetzungen in der Berechnung des Volumens des Gemisches begeht, ist demnach nicht so beträchtlich, als man nach dem Fehler, der sich bei der vorigen Berechnung ergab, hätte erwarten können.

Ausserdem hat Clausius[1]) schliesslich auch noch die äussere Arbeit berechnet, die geleistet wird, wenn sich 1 Kg gesättigter Wasserdampf längs einer adiabatischen Curve so weit ausdehnt, dass die Temperatur des Gemisches von T_0 auf T sinkt. Er fand nach Formel 19):

t	$\frac{\int_{T_0}^{T} f \cdot du}{\pi}$
⁰ C.	Kgm
150	0
125	11300
100	23200
75	35900
50	49300
25	63700

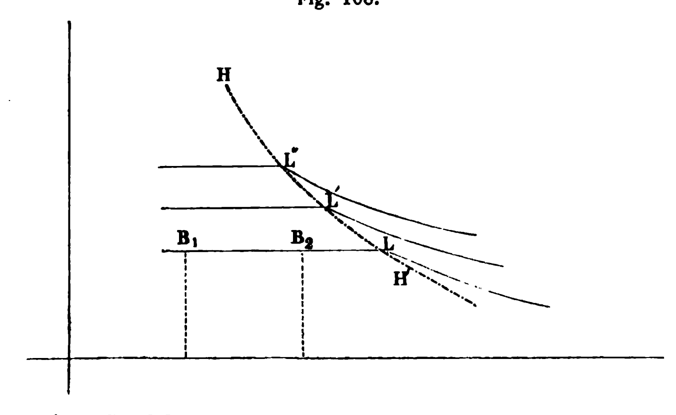
[1]) Clausius, Abhandlungen Bd. I, S. 178.

3. Die isothermische Curve des Dampf- und Flüssigkeitsgemisches.

Wählt man wiederum Druck und Volumen als Veränderliche, so lässt sich die Gestalt der isothermischen Curven ungemein leicht angeben.

So lange nämlich noch Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung ist, bleibt bei constanter Temperatur der Druck constant gleich der Spannkraft f des gesättigten Dampfes. Dies geht mit wachsendem Volumen so lange fort, bis alle Flüssigkeit verdampft und somit $x = 1$ geworden ist. Dann ändert sich Druck und Volumen nach einem anderen Gesetze, welches angenähert durch ein Stück einer gleichseitigen Hyperbel dargestellt werden kann, deren Asymptoten die Druck- und Volumenaxe sind, da die Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe bekanntlich nicht sehr erheblich von dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase verschieden ist. Construirt man für alle möglichen Drucke diese Isothermen und verbindet alle Punkte L, L', L'' (s. Fig. 108), in denen die geraden, der Volumenaxe parallelen Linien gebrochen werden und in die isothermische Curve überhitzter Dämpfe übergehen, so erhält man in dem hier gewählten Coordinatensysteme eine der früheren Grenzcurve analoge Curve, HH', welche nach Zeuner die „Curve constanter Dampfmenge für trocknen gesättigten Dampf“ genannt werden kann. Denn

Fig. 108.



änderte eine Gewichtsmenge reiner, gesättigter Dampf ihren Zustand längs dieser Curve HH', so würde sie immer reiner, trockener, gesättigter Dampf bleiben.

Die Gestalt dieser Curve HH' lässt sich, wie schon früher (S. 670) erwähnt wurde, sehr genau durch die von Zeuner gegebene empirische Formel:

$$p \, . \, s'^{1,0646} = 1,704$$

darstellen.

Die Wärmemenge, welche auf einer Strecke $B_1 B_2$ einer Isotherme mitgetheilt werden muss, ist:

$$Q = r \, . \, (x_2 - x_1), \quad \ldots \ldots \ldots \quad 23)$$

wenn x_2 das Gewicht des Dampfes in der Gewichtseinheit des Gemisches in B_2 und x_1 die entsprechende Grösse in B_1 ist.

Die längs $B_1 B_2$ von der Gewichtseinheit des Gemisches geleistete äussere Arbeit L_e ist:

$$L_e = \int_{v_1}^{v_2} p \, . \, dv = f \, . \, (v_2 - v_1),$$

wenn f den constanten Druck, welcher längs der Isotherme herrscht, bezeichnet.

Nun ist aber:

$$v = x \, . \, s' + (1 - x) \, . \, s = x \, . \, (s' - s) + s \text{ [1]},$$

folglich:

$$L_e = f \, . \, [x_2 \, . \, s_2' - x_1 \, . \, s_1' - (x_2 - x_1) \, . \, s] \quad \ldots \quad 24)$$

Da nun nach dem ersten Hauptsatze:

$$J \, . \, Q = L_e + \varDelta U$$

ist, so ergiebt sich die Aenderung der inneren Energie auf einer isothermischen Curve:

$$\varDelta U = U_2 - U_1 = \{[J . r + f . s] . (x_2 - x_1) - f . (x_2 . s_2' - x_1 . s_1')\} \quad 25)$$

4. Die isodynamische Curve von Dampf- und Flüssigkeitsgemischen.

Auch die Curve, welche die Beziehung zwischen Volumen und Druck eines Dampf- und Flüssigkeitsgemisches ausdrückt, wenn die innere Energie des Gemisches während der Zustandsänderung constant bleibt, lässt sich leicht ermitteln.

Wir hatten früher (V, 2, S. 672, Gl. 11) gefunden, dass die Wärmemenge $\pi \, . \, dQ$, welche nöthig ist, um die Temperatur von π Kilogrammen eines Dampf- und Flüssigkeitsgemisches, in dem P Gewichtseinheiten Dampf enthalten sind, um dT zu ändern, gleich:

$$\pi \, . \, dQ = r \, . \, dP + (\pi - P) \, . \, \mu \, . \, dT + P \, . \, m \, . \, dT$$

ist.

Dividirt man beiderseitig durch π und berücksichtigt, dass:

$$\frac{P}{\pi} = x, \qquad dx = \frac{dP}{\pi}$$

ist, so ergiebt sich:

---

[1]) x ist bekanntlich das in der Gewichtseinheit des Gemisches enthaltene Dampfgewicht.

$$d Q = r \,.\, dx + (1 - x) \,.\, \mu \,.\, dT + x \,.\, m \,.\, dT \quad . \quad . \quad 26)$$

Die gleichzeitig von dem Gemische geleistete äussere Arbeit dL_e ist bis auf Grössen zweiter Ordnung genau gleich:

$$dL_e = f \,.\, dv = f \,.\, d\,[x \,.\, (s' - s)] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 27)$$

Nun ist:

$$J \,.\, dQ = dL_e + d\,U,$$

und (nach V, B, 13, Gl. 29, S. 615):

$$m = \frac{dr}{dT} + \mu - \frac{r}{T} = \frac{dr}{dT} + \mu - \frac{(s' - s)}{J} \cdot \frac{df}{dT},$$

oder:

$$x \,.\, m \,.\, dT = x \,.\, dr + x \,.\, \mu \,.\, dT - \frac{x \,.\, (s' - s)}{J} \cdot df.$$

Ferner ist:

$$- x \,.\, (s' - s) \,.\, df = f \,.\, d\,[(s' - s) \,.\, x] - d\,[f \,.\, (s' - s) \,.\, x]$$
$$= dL_e - d\,[f \,.\, (s' - s) \,.\, x].$$

Wenn man dies in 26) einsetzt, findet man:

$$dQ = r \,.\, dx + \mu \,.\, dT + x \,.\, dr + \frac{dL_e - d\,[f \,.\, (s' - s) \,.\, x]}{J},$$

und hieraus:

$$d\,U = J \,.\, dQ - dL_e = J \,.\, [r \,.\, dx + x \,.\, dr + \mu \,.\, dT] - d\,[f \,.\, (s' - s) \,.\, x]$$
$$= J \,.\, \left[d \left\{(r \,.\, x) - \frac{f \,.\, (s' - s) \,.\, x}{J}\right\} + \mu \,.\, dT\right] \quad . \quad . \quad . \quad 28)$$

Da für die isodynamische Curve $U = const.$, und folglich $d\,U = 0$ ist, so ergiebt sich, dass:

$$0 = d \left\{r \,.\, x - \frac{f \,.\, (s' - s) \,.\, x}{J}\right\} + \mu \,.\, dT$$

die Differentialgleichung, und:

$$0 = r_1 \,.\, x_1 - r_0 \,.\, x_0 - \frac{f_1 \,.\, (s_1' - s) \,.\, x_1}{J} + \frac{f_0 \,.\, (s_0' - s) \,.\, x_0}{J} + \int_{T_0}^{T_1} \mu \,.\, dT$$

die Gleichung der isodynamischen Curve ist.

Nach Zeuner's Vorgange[1]) setzt man allgemein die Grösse:

$$r - \frac{f \,.\, (s' - s)}{J} = \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 29)$$

und nennt ϱ die **innere latente Wärme**. Es besteht nämlich die latente Wärme der Verdampfung r aus zwei Theilen; ein Theil derselben, es ist dies $\frac{f \,.\, (s' - s)}{J}$, wird zur Leistung der äusseren Arbeit ver-

---

[1]) Man sehe: Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., 1865, S. 271, Gl. 205.

wendet, welche durch die Volumenvergrösserung beim Uebergange aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand erfordert wird, der andere Theil $r - \frac{f \cdot (s' - s)}{J}$ wird zur Ueberwindung der Molecularkräfte verwendet und kann daher wohl mit Recht durch den von Zeuner eingeführten Namen bezeichnet werden.

Verwendet man diese Abkürzung, so nimmt die Differentialgleichung der isodynamischen Curve die sehr einfache Gestalt:

$$\mu \cdot dT + d\,(x \cdot \varrho) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 30)$$

an. Aus derselben ergiebt sich durch Integration von einem Zustande, der durch die Grössen T_0, x_0, ϱ_0 definirt wird, bis zu einem anderen Zustande, der durch T, x, ϱ charakterisirt ist:

$$x \cdot \varrho - x_0 \cdot \varrho_0 + \int_{T_0}^{T} \mu \cdot dT = 0 \quad \ldots\ldots \quad 31)$$

Mit Hülfe dieser Gleichung ist es bei gleichzeitiger Benutzung der beiden zugehörigen Formeln:

$$v = x \cdot (s' - s) + s \text{ und } v_0 = x_0 \cdot (s' - s) + s \quad \ldots \quad 32)$$

möglich, wenn der Anfangszustand und eine der Grössen T, x oder ϱ gegeben ist, die übrigen und damit auch v zu bestimmen.

Es ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, die Gleichung der isodynamischen Curve eines Gemisches von gesättigtem Dampfe und Flüssigkeit aus obiger Gleichung in die Form:

$$p = F\,(v)$$

überzuführen.

Zeuner hat auch hier eine empirische Formel von der Gestalt:

$$p \cdot v^{\iota} = Const. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 33)$$

vorgeschlagen und die Constanten derselben für einige specielle Fälle bestimmt.

Bei Untersuchung verschiedener Dämpfe, für welche Regnault die experimentellen Daten gegeben hatte [1]), fand Zeuner stets bei einer Expansion nach der isodynamischen Curve eine Verdampfung. Wenn jedoch ein Gemisch von Dampf und Flüssigkeit so comprimirt wird, dass sich der Zustand des Gemisches längs einer isodynamischen Curve ändert, so findet eine theilweise Condensation des Dampfes statt.

---

[1]) Man sehe im nächsten Paragraphen S. 686, Z. 14 v. u.

5. Die Curven constanter Dampfmenge und ihre Beziehungen zu den isodynamischen Curven.

Die Curven constanter Dampfmenge sind die Verbindungslinien derjenigen Punkte, für welche x, das Verhältniss der Menge des in einem Gemische enthaltenen Dampfes zu dem im Gemische vorhandenen Flüssigkeitsgewichte, constant ist.

Also ist:

$$x = Const. \qquad \qquad 34)$$

die Definition der Curve constanter Dampfmenge.

Wenn $x = 1$ ist, so erhält man die Curve constanter Dampfmenge für trockenen gesättigten Dampf, oder, wenn man t und v als Coordinaten wählt, die obere Grenzcurve.

Dagegen giebt $x = 0$ im letzteren Falle die untere Grenzcurve.

Es sind also die beiden Grenzcurven specielle Fälle der Curven constanter Dampfmenge.

Die Wärmemenge Q, welche der Gewichtseinheit des Gemisches zugeführt werden muss, damit sich der Zustand desselben auf der Curve constanter Dampfmenge:

$$x = \mathfrak{C}$$

ändert, ergiebt sich aus der für dQ gefundenen Formel (S. 643, Z. 12 v. u.), wenn man in derselben:

$$dx = 0$$

setzt.

Es ergiebt sich dann:

$$dQ = [(1 - x) \,.\, c_p' + m \,.\, x] \,.\, dt \qquad \qquad 35)$$

Im Besonderen ist für $x = 1$, also für trockenen gesättigten Dampf:

$$dQ = m \,.\, dt.$$

Es ist also m die specifische Wärme des gesättigten trockenen Dampfes, wenn sich der Zustand desselben längs der auf diesen speciellen Fall bezüglichen Curve constanter Dampfmenge ändert. Es war also ganz berechtigt, dass wir m die specifische Wärme des gesättigten Dampfes nannten.

Das Vorzeichen von m entscheidet, wie zuerst Clausius hervorgehoben hat, darüber, ob einem trockenen Dampfe, wenn er bei einer Expansion gerade gesättigt und trocken bleiben soll, Wärme mitgetheilt oder entzogen werden muss, darüber, ob dQ (bei negativem dt) positiv oder negativ ist.

Die innere Energie eines Gemisches von Dampf und gleichartiger Flüssigkeit nimmt immer ab, wenn das Gemisch längs einer Curve constanter Dampfmenge expandirt wird.

Wir haben früher gefunden, dass unter Einführung des Zeuner'schen Begriffes der inneren latenten Wärme die innere Energie (Gl. 28, S. 682) sich unter der Gestalt:

$$dU = J \,.\, (\mu \,.\, dt + x \,.\, d\varrho) \quad \ldots \ldots \quad 36)$$

darstellen lässt. Diese Grösse besitzt für alle bis jetzt untersuchten Substanzen gleiches Vorzeichen mit dt. Die Grösse ϱ lässt sich nach Zeuner's Untersuchungen für alle Substanzen, welche einer Prüfung unterworfen worden sind, durch empirische Formeln von der Gestalt:

$$\varrho = a + b \,.\, t + c \,.\, t^2 \quad \ldots \ldots \quad 37)$$

darstellen. Derselbe giebt [1]) folgende

Tabelle der inneren latenten Wärmen einiger Flüssigkeiten.

Name der Substanz.	*a*	*b*	*c*
Wasser	575,40	— 0,791	—
Aether	86,54	— 0,10648	— 0,000716
Aceton	131,63	— 0,20184	— 0,000628
Chloroform	62,44	— 0,11282	— 0,000014
Chlorkohlenstoff	48,57	— 0,06844	— 0,000208
Schwefelkohlenstoff	82,79	— 0,11446	— 0,000402

[1]) Grundzüge der mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl., 1865, S. 282.

Avenarius hat darauf aufmerksam gemacht, dass bei der kritischen Temperatur die innere latente Wärme ϱ einer Substanz gleich Null werden müsse, denn der kritische Punkt einer Substanz muss bei derjenigen Temperatur erreicht sein, bei welcher zur Ueberführung der Körper aus dem tropfbar flüssigen in den elastisch flüssigen Zustand keine calorische Energie aufgewendet zu werden braucht. Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, beobachtete Avenarius die kritischen Temperaturen für einige Substanzen und berechnete dieselben aus Interpolationsformeln für ϱ, welche er von Neuem aus Regnault's zuverlässigsten Beobachtungen ableitete. Die Uebereinstimmung ist besser, als man dies im vorliegenden Falle erwarten durfte.

Es sind:

die kritischen Temperaturen nach Avenarius.

	Beobachtet.	Aus $\varrho = 0$ berechnet.
	⁰C.	⁰C.
Aether	196	197
Aceton	246	230
Chlorkohlenstoff	293	299
Schwefelkohlenstoff . .	276	274

Man sehe: Avenarius, Ueber innere latente Wärme. Pogg. Ann. Bd. 151, S. 303 bis 316.

Hieraus folgt, dass $\frac{\partial \varrho}{\partial t}$ innerhalb der Grenzen, für welche die Regnault'schen Interpolationsformeln gültig sind, immer negativ und kleiner als die specifische Wärme der betreffenden Flüssigkeit ist.

Demnach ist [1]):

$$c_p + x \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial t}$$

immer eine positive Grösse, da selbst für den grössten Werth von x, d. i. $x = 1$, das erste positive Glied c_p noch immer grösser als das zweite Glied $x \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial t}$ bleibt.

Da nun bei einer Expansion eines Flüssigkeits- und Dampfgemisches mit abnehmendem f auch t abnehmen, also dt negativ sein muss, das mechanische Wärmeäquivalent J und die Klammer aber positive Grössen sind, so folgt, dass:

$$dU = J \cdot \left(c_p + x \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial t}\right) \cdot dt$$

negativ ist.

Es ergiebt sich demnach, dass, wenn ein Gemisch von Dampf und Flüssigkeit längs einer Curve constanter Dampfmenge expandirt wird, so nimmt die innere Energie des Gemisches ab.

Wenn $dU = 0$ ist, so gilt nach dem im vorigen Paragraphen entwickelten Satze die Gleichung der isodynamischen Curve 31):

$$\int_0^{t_0} \mu \cdot dt + x_0 \cdot \varrho_0 = \int_0^{t} \mu \cdot dt + x \cdot \varrho.$$

Man kann dieselbe auch in den Formen:

$$x = \frac{\int_0^{t_0} \mu \cdot dt + x_0 \cdot \varrho_0 - \int_0^{t} \mu \cdot dt}{\varrho}$$

$$= x_0 + \frac{\left(\int_0^{t_0} \mu \cdot dt + x_0 \cdot \varrho_0\right) - \left(\int_0^{t} \mu \cdot dt + x_0 \cdot \varrho\right)}{\varrho} \quad \ldots \quad 38)$$

schreiben. Da bei Expansion nach einer Curve constanter Dampfmenge ($x = x_0$) die innere Energie abnimmt, so ist:

$$\left(c_p + x_0 \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial t}\right) \cdot dt < 0,$$

---

[1]) Bekanntlich kann ohne wesentlichen Fehler μ durch c_p ersetzt werden; man sehe S. 677 und 578.

und demnach auch:

$$\left(\int_0^t c_p \, . \, dt + x_0 \, . \, \varrho\right) - \left(\int_0^{t_0} c_p \, . \, dt + x_0 \, . \, \varrho_0\right) < 0.$$

Hieraus folgt, dass:

$$x > x_0$$

ist, und darin liegt die Begründung des am Ende des vorigen Paragraphen gegebenen Satzes, dass bei der Expansion eines Dampf- und Flüssigkeitsgemisches nach einer isodynamischen Curve für alle Substanzen eine theilweise Verdampfung von Flüssigkeit stattfindet.

Es ist jedoch:

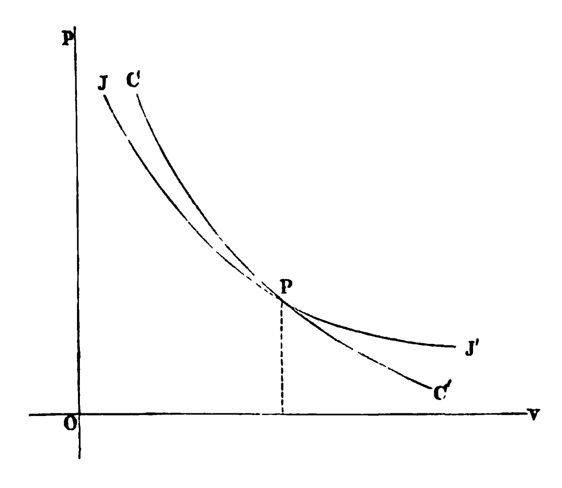
$$v = x \, . \, (s' - s) + s = \frac{-\int_{t_0}^{t} \mu \, . \, dt + x_0 \, . \, \varrho_0}{\varrho} \cdot (s' - s) + s \quad . \quad . \quad 39)$$

Hieraus folgt, dass bei der Expansion nach einer isodynamischen Curve, bei der x wächst, also $x > x_0$ ist, der Factor $s' - s$ nicht so rasch wachsen, demnach auch f nicht so rasch abnehmen kann, als wenn dieselbe Expansion bei constantem x, also nach einer Curve constanter Dampfmenge erfolgt wäre. Wir können demnach den Satz aufstellen:

Von irgend einem Punkte an nähert sich mit wachsendem Volumen v die isodynamische Curve der Volumenaxe weniger rasch, als die durch diesen Punkt gezogene Curve constanter Dampfmenge.

Stellt also P (man sehe Fig. 109) einen Punkt auf einer Curve CC'

Fig. 109.



constanter Dampfmenge vor und legt man durch P eine Isodyname JJ', so zeigen die beiden Curven ein Lagenverhältniss, welches ungefähr durch Fig. 109 dargestellt wird.

6. Die Beziehungen zwischen den adiabatischen Curven und den Curven constanter Dampfmenge.

Die Gleichung der adiabatischen Curve wurde von uns (dieser Abschnitt 2, Gl. 15, S. 673) in der Form:

$$0 = c_p \,.\, d\,T + T \,.\, d\left(\frac{x \,.\, r}{T}\right),$$

oder integrirt in der Gestalt:

$$\frac{x \,.\, r}{T} - \frac{x_0 \,.\, r_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} \,.\, d\,T = 0$$

gefunden. Nehmen wir nun, wie dies meist geschieht, für c_p einen constanten Mittelwerth an, so kann man auch die angedeutete Integration auf der rechten Seite ausführen und erhält:

$$\frac{x \,.\, r}{T} = \frac{x_0 \,.\, r_0}{T_0} + c_p \,.\, lognat\, \frac{T_0}{T}, \quad \ldots\ldots \quad 40)$$

eine Form, in der diese Gleichung zuerst von Clausius[1]) gegeben worden ist.

Um nun längs einer Curve constanter Dampfmenge $x = x_0$ von einem Punkte zum unmittelbar benachbarten fortzuschreiten, muss, wie §. 5, Gl. 35, S. 684 gezeigt wurde, der Gewichtseinheit des Gemisches die Wärmemenge:

$$d\,Q = [(1 - x) \,.\, c_p + m \,.\, x] \,.\, dt$$

mitgetheilt werden.

Ist nun zunächst $x = 1$, d. h. hat man es mit trockenem, gesättigtem Dampfe zu thun, so ist, wie schon früher erwähnt:

$$d\,Q = m \,.\, dt.$$

Um also (man sehe Fig. 110) längs der Curve constanter Dampfmenge $C\,C'$ für reinen gesättigten Dampf von P bis R fortzuschreiten, muss, wenn man annimmt, dass Expansion stattfindet, dass also dt negativ ist, Wärme mitgetheilt werden, wenn m negativ ist (Wasser); es muss Wärme entzogen werden, wenn m positiv ist (Aether). Geht man aber von demselben Punkte P aus auf einer adiabatischen Curve zu einem Nachbarpunkte S, so ist auf diesem Wege $d\,Q = 0$.

---

[1]) Clausius (1856), Abhandlungen, Bd. I, S. 174, Gl. VII).

Im ersten Falle nun beträgt die von P bis R zugeführte Wärme:

$$dQ = m\,.\,dt = \frac{\partial Q}{\partial v} \cdot (v_R - v_P) + \frac{\partial Q}{\partial f} \cdot df,$$

im zweiten Falle ist die von P bis S angeführte Wärme:

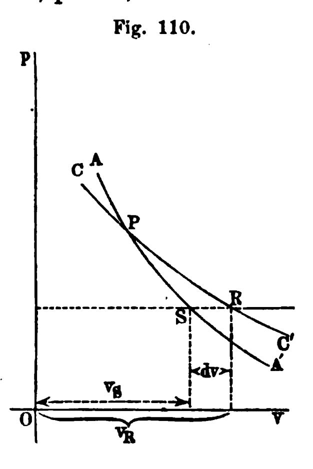
$$0 = \frac{\partial Q}{\partial v} \cdot (v_s - v_P) + \frac{\partial Q}{\partial f} \cdot df.$$

Hieraus folgt durch Subtraction, wenn S und R auf derselben Parallelen zur Volumenaxe liegen, also f für beide Punkte den nämlichen Werth hat:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} \cdot (v_R - v_S) = m\,.\,dt.$$

Nun ist aber $\frac{\partial Q}{\partial v}$ für alle Körper, welche sich beim Erwärmen ausdehnen, positiv, demnach ist das Vorzeichen von $v_R - v_S$ abhängig von dem Vorzeichen von m. Es ist dt, wie schon mehrfach erwähnt worden, immer negativ. Nun sind aber die Curven constanter Dampfmenge mit zunehmendem v fallende Curven, demnach wird bei Substanzen mit negativem m die adiabatische Curve AA' steiler als die Curve CC' constanter Dampfmenge für reinen gesättigten Dampf sein. Für diese Substanzen also haben die adiabatischen Curven die Lage AA' (man sehe Fig. 111 a. f. S.). Bei den Substanzen dagegen (Aether, Benzin über 118°, Chloroform über 122° etc.), bei denen m positiv ist, hat die adiabatische Curve zur Curve constanter Dampfmenge CC' eine Lage, wie z. B. die Curve aa'.

Fig. 110.



Setzt man $x = 0$, d. h. betrachtet man die untere Grenzcurve, so ist auf dieser:

$$dQ = c_p\,.\,dt.$$

Wendet man nun hier dieselbe Betrachtung an, wie vorhin, d. h. geht man von P (man sehe Fig. 112 a. f. S.) aus auf der adiabatischen Curve nach einem Punkte S, und von P aus auf der Curve constanter Dampfmenge für $x = 0$, bis nach einem unendlich benachbarten Punkte R, der mit S auf derselben Parallele zur Volumenaxe OV liegt, für den also der Druck p oder f[1]) derselbe ist, so ist auf dem Wege PS:

[1]) Wir haben meist, wenn unter dem Drucke die Maximalspannung eines gesättigten Dampfes gemeint ist, für p den Buchstaben f gebraucht.

$$dQ = 0 = \frac{\partial Q}{\partial v} \cdot (v_S - v_P) + \frac{\partial Q}{\partial f} \cdot df,$$

und auf dem Wege PR:

$$dQ = c_p \,.\, dt = \frac{\partial Q}{\partial v} \cdot (v_R - v_P) + \frac{\partial Q}{\partial f} \cdot df,$$

Fig. 111.

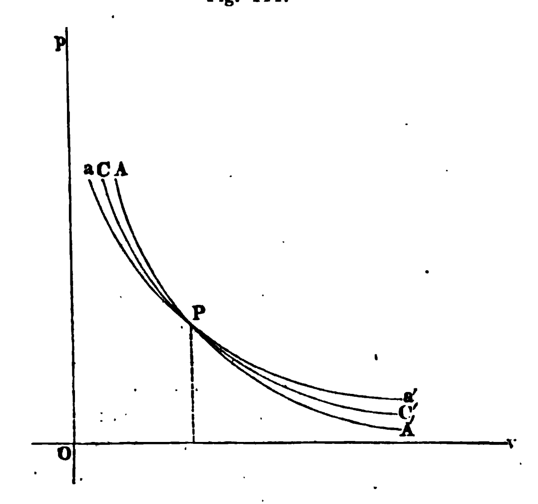
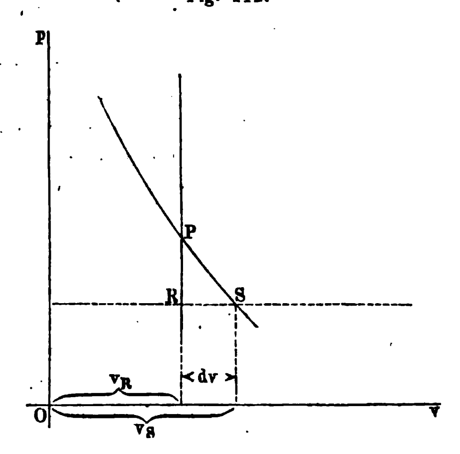


Fig. 112.



und wenn man diese Gleichungen subtrahirt:

$$-\, c_p \quad dt = \frac{\partial Q}{\partial v} \cdot (v_S - v_R).$$

Da $\frac{\partial Q}{\partial v}$ positiv und dt negativ ist, so muss nothwendiger Weise:

$$v_S - v_R > 0,$$

mithin:

$$v_S > v_R$$

sein. Dies ergiebt das Resultat, dass bei allen Substanzen die adiabatischen Curven weniger steil sind, als die unteren Grenzcurven, durch welche das Verdampfungsgebiet von dem Flüssigkeitsgebiete abgeschieden wird.

Wir finden, dass wenn wir eine bis auf den Siedepunkt erhitzte Flüssigkeit längs einer adiabatischen Curve expandiren, so gelangen wir stets in das Verdampfungsgebiet; es wird jederzeit eine gewisse Menge Flüssigkeit in Dampf verwandelt.

Während also bei einer Temperatur, für welche m für die Substanz positiv ist, die adiabatischen Curven durchgängig weniger steil sind als die Curven constanter Dampfmenge, so giebt es innerhalb der Grenzen, in denen m negativ ist, eine Anzahl Curven constanter Dampfmenge, welche in jedem Punkte gleiche Neigung mit einer adiabatischen Curve haben. Diese Curven constanter Dampfmenge schneiden adiabatische Curven in zwei Punkten.

Wenn man also innerhalb dieses Gebietes ein gegebenes Gemisch von Dampf und Flüssigkeit in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle expandirt, so kann man hierbei auch wieder zu einem Zustande gelangen, in dem das Mischungsverhältniss zwischen Dampf und Flüssigkeit das nämliche ist.

Es ist bei der Expansion längs einer Curve constanter Dampfmenge (Gleichung 35):

$$dQ = [(1 - x) \cdot c_p + x \cdot m] \cdot dt,$$

und hierin ist $dQ = 0$, wenn:

$$(1 - x) \cdot c_p + x \cdot m = 0,$$

d. h. wenn:

$$x = \frac{c_p}{c_p - m}.$$

Wenn nun m positiv ist, so findet man $x > 1$ und gelangt damit überhaupt aus dem Verdampfungsgebiete hinaus, für welches einzig diese Betrachtungen anwendbar sind. Es kann dieser Fall $dQ = 0$ also nur bei solchen Substanzen, respective innerhalb solcher Temperaturgrenzen vorkommen, für welche m negativ ist.

Man kann hiernach sagen: wenn man eine gegebene Substanz längs einer adiabatischen Curve expandirt, so wird in der Nähe der unteren Grenzcurve hierbei immer ein Theil der Flüssigkeit verdampfen. Es wird von einem Gemische von Dampf und Flüssigkeit immer mehr Flüssigkeit verdampfen, respective, wenn alle Flüssigkeit verdampft ist,

der Dampf überhitzt werden, wenn die specifische Wärme m des gesättigten Dampfes positiv ist. Wenn dagegen die Grösse m negativ ist, so wird allmälig immer weniger Flüssigkeit verdampfen und man wird schliesslich eine Grenze erreichen, über die hinaus nunmehr bei weiterer Expansion nicht nur kein neuer Dampf gebildet wird, sondern über die hinaus eine theilweise Condensation des schon vorhandenen Dampfes stattfindet.

F. Ueberhitzter Dampf.

1. Die Abweichungen überhitzter Dämpfe vom Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase.

Wenn uns die Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe genau bekannt wäre, so würden dieselben als specielle Fälle die Zustandsgleichung der gesättigten Dämpfe und der Gase mit in sich schliessen. Denn wenn ein überhitzter Dampf sehr hoch erhitzt oder sehr stark expandirt wird, so müssen die zwischen den Molekülen des Dampfes thätigen Kräfte verschwinden, es muss allmälig der überhitzte Dampf in ein vollkommenes Gas übergehen. Wenn dagegen die Ueberhitzung die Grenze Null erreicht, so muss die Zustandsgleichung des überhitzten Dampfes in die Gleichung gesättigten Dampfes übergehen.

Leider ist uns die Form der Gleichung:

$$f(v, T, p) = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

durch welche die drei Variabeln mit einander verknüpft sind, nicht bekannt und es liegen bis jetzt auch wenig Erfahrungsdaten vor, welche für eine Untersuchung dieser Frage benutzt werden können.

Für gewöhnlich hat man sich darauf beschränkt, zu untersuchen, in wie weit man berechtigt ist, für überhitzte Dämpfe die Gültigkeit des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes vorauszusetzen, und für praktische Zwecke hat man meist ohne Weiteres vorausgesetzt, dass es zulässig sei, das Ausdehnungsgesetz vollkommener Gase ohne wesentlichen Fehler auf überhitzte Dämpfe zu übertragen.

Die ersten Bestimmungen, welche auf diesem Gebiete in Betracht zu ziehen wären, sind die Versuche, welche angestellt worden sind, um die specifischen Wärmen der Dämpfe zu ermitteln. Von Bedeutung sind hierbei nur die Messungen der Grösse c'_p, welche von Regnault für verschiedene Dämpfe angestellt worden sind. Die früheren Angaben über die specifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes bei niederen Temperaturen, welche von De la Roche und Bérard herrühren, müssen mit

einem erheblichen Fehler behaftet sein, da Regnault[1]) bei seinen sorgfältigen und ausgedehnten Messungen beinahe nur die Hälfte jenes Werthes gefunden hat. Die Versuchsmethode, welche er anwendete, war ungefähr die folgende.

Er führte überhitzte Dämpfe in ein Calorimeter ein und liess dieselben sich hier zu Flüssigkeit condensiren. Er zog von der gefundenen Wärmemenge diejenige Wärme ab, welche durch die Condensation des Dampfes und durch die Abkühlung der gebildeten Flüssigkeit frei geworden war, und berechnete aus dem Reste die specifische Wärme des Dampfes. Um jedoch die constanten Fehler, welche hierbei sich einschleichen können, möglichst zu eliminiren, bildete er immer nur die Differenz zwischen zwei Versuchen, in denen das eine Mal der Dampf mehr überhitzt worden war, als das andere Mal. Einige seiner Resultate haben wir im Folgenden zusammengestellt:

Tabelle der specifischen Wärmen überhitzter Dämpfe (nach Regnault) bei einem Drucke von 0,760 m Quecksilbersäule.

Name der Substanz.	Grenzen		c'_p Specifische Wärme des Dampfes.	c_p Specifische Wärme der Flüssigkeit.
	obere. ⁰C.	untere. ⁰C.		
Wasser	231,1	127,7	0,46881	1,000 bei 0⁰
"	225,8	137,7	0,4811	
"	210,4	124,3	0,4808	
"	216,0	122,7	0,4796	
Aethyläther	218,3	73,9	0,4767	0,5290 bei 0⁰
"	229,7	65,3	0,4826	0,5497 " 35⁰
Aethylalkohol	217,0	101,0	0,4512	0,5475 " 0⁰
"	223,3	114,0	0,4557	0,7694 " 80⁰
Schwefelkohlenstoff	147	80	0,1534	0,2352 " 0⁰
"	193	80	0,1602	0,2426 " 45⁰
"	193	66	0,1544	
"	229	80	0,1613	
Benzin	217,7	116	0,3754	0,4360
Chloroform	238,4	117,4	0,1566	0,2384 bei 60⁰
Aceton	233,7	129,2	0,4125	0,5540 " 60⁰
Terpentinöl	249,0	179,1	0,5061	0,5068 " 160⁰
Methylalkohol	223,3	101,4	0,4580	0,6700
Essigäther	218,6	114,6	0,4008	0,5902 " 60⁰

[1]) Man sehe: Regnault, Rélation des expériences entreprises pour déterminer les

Allgemeine Gesetze lassen sich aus den Regnault'schen Zahlen nicht herauslesen, jedoch scheint das Eine hervorzugehen, was schon an der Kohlensäure bemerkt worden ist, dass nämlich die specifische Wärme überhitzter Dämpfe mit wachsender Temperatur zunimmt und sich vielleicht für jede Substanz einer constanten Grenze nähert.

Es ist vielfach versucht worden, die specifische Wärme der Dämpfe auf theoretischem Wege abzuleiten, aber alle einschlagenden Arbeiten haben bisher zu keinem Ziele geführt.

Auch die von Regnault bisher veröffentlichten Resultate sind durchaus ungenügend. Es wäre daher ein grosses Verdienst, wenn diese grosse Lücke in unseren physikalischen Kenntnissen bald ausgefüllt würde.

Von besonderem praktischen Interesse ist auch hier die specifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes; man pflegt für dieselbe den Mittelwerth:

$$c_p' = 0{,}4805$$

zu verwenden, der sich aus den letzten drei Regnault'schen Beobachtungen ergiebt. Die erste Beobachtung hält nämlich Regnault selbst für minder zuverlässig.

Die zweite Art von Versuchen bezieht sich auf die Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes für überhitzte Dämpfe.

Schon aus Versuchen von Bineau[1]) über die Dichtigkeit des Ameisensäuredampfes und des Essigsäuredampfes bei constanter Temperatur ging hervor, dass die überhitzten Dämpfe dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase nicht folgen.

Bineau fand z. B. für:

---

principales lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, Bd. 2. Es ist dies gleichzeitig: Mém. de l'Academie, Bd. XXXI, S. 163 ff. Von anderer Seite glaubt man die Differenz zwischen den älteren und neueren Angaben dadurch erklären zu können, dass man eine starke Veränderlichkeit der Grösse c'_p in der Nähe des Condensationspunktes annimmt.

[1]) Ann. de chim. et de phys. 3. Serie, Bd. XVIII, Comptes rendus Bd. XIX, S. 767 und Bd. XXIII, S. 414.

Ameisensäure.

Temperatur 15°.			Temperatur 20°.			Temperatur 30°.		
Druck. mm.	Dichte.	Quotient.	Druck mm.	Dichte.	Quotient.	Druck mm.	Dichte.	Quotient.
2,60	2,87		2,70	2,80		3,10	2,61	
7,60	2,93	$\frac{2,93}{2,87} = 1,02$	8,00	2,85	$\frac{2,85}{2,80} = 1,02$	8,80	2,70	$\frac{2,70}{2,61} = 1,04$
15,80	3,06	$\frac{3,08}{2,87} = 1,07$	16,70	2,94	$\frac{2,94}{2,80} = 1,05$	18,30	2,76	$\frac{2,76}{2,61} = 1,06$
20,50 Max. $= f$			34,20	3,15	$\frac{3,15}{2,80} = 1,13$	27,80	2,81	$\frac{2,81}{2,61} = 1,08$
			30,00 $= f$			50,00 $= f$		

Diese Quotienten würden gleich 1 sein, wenn die überhitzten Dämpfe dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgten.

Ebenso fand Cahours [1]), dass die Dichte des Essigsäuredampfes bei constantem Drucke ($p = 760$ mm) und bei steigender Temperatur stetig bis zu einer festen Grenze abnimmt.

Es ergab sich für:

Essigsäuredampf.

Temperatur.	Dampfdichte.	Temperatur.	Dampfdichte.
° C.		° C.	
125	3,20	219	2,17
130	3,12	230	2,09
140	2,90	250	2,08
150	2,75	280	2,08
160	2,48	300	2,08
171	2,42	321	2,08
190	2,30	327	2,08
200	2,22	338	2,08

Es zeigt sich, dass erst für höhere Temperaturen in ziemlich grosser Entfernung vom Condensationspunkte die überhitzten Dämpfe dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgen, dass dagegen in nicht zu weiter Entfernung von der oberen Grenzcurve die überhitzten Dämpfe der Essigsäure einen grösseren Ausdehnungscoefficienten als die vollkommenen Gase besitzen. Erst von ungefähr 250 Grad an verhält sich überhitzter Essigsäuredampf wie ein permanentes Gas.

Ganz ähnliche Resultate sind später von Horstmann [2]) für die Dämpfe von Aether, Wasser und Essigsäure gefunden worden.

Horstmann fand z. B. für Wasser beim Drucke einer Atmosphäre:

---

[1]) Cahours, Comptes rendus Bd. XX, S. 51.

[2]) Horstmann, Beziehungen zwischen Moleculargewicht und specifischem Gewicht elastischer flüssiger Körper, Liebig's Annalen, Supplementbd. VI, S. 51 bis 73.

Wasser.

Temperatur.	Dampfdichte (Luft = 1).	Temperatur.	Dampfdichte (Luft = 1).
° C.		° C.	
100	0,667	160	0,625
110	0,648	170	0,625
120	0,640	180	0,625
130	0,633	190	0,625
140	0,628	200	0,625
150	0,625		

Hirn hat die Dichte des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken untersucht. Er findet z. B.

das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes bei 760 mm.

Temperatur.	Volumen von 1 Kg.	Temperatur.	Volumen von 1 Kg.
° C.	cbm	° C.	cbm
100	1,6504	162	1,93
118,5	1,74	200	2,08
141	1,85	205	2,14
148,5	1,87	246,5	2,29

Hieraus lassen sich die Ausdehnungscoefficienten des überhitzten Wasserdampfes bestimmen.

Es ergeben sich die

Ausdehnungscoefficienten überhitzten Wasserdampfes (bei 1 Atmosphäre).

Temperatur.	Mittlerer Ausdehnungscoefficient.
° C.	
100	
	0,004181
118,5	
	0,004212
141	
	0,002902
162	
	0,003059
200	
	0,003838
246,5	

Es findet sich auch hier, dass dieselben im Allgemeinen grösser sind, als die der vollkommenen Gase; dieselben nähern sich jedoch mit wachsender Temperatur immer mehr dem für permanente Gase gefundenen Grenzwerthe.

Uebrigens hatten schon früher Siemens [1]) und auch später Fairbairn und Tate [2]) bei ihren (in V, B, 8, S. 597) von uns citirten Versuchen gefunden, dass der Ausdehnungscoefficient des Wasserdampfes bei hoher Temperatur in der Nähe des Sättigungspunktes um vieles grösser als der der vollkommenen Gase sei und sich erst bei sehr starker Ueberhitzung allmälig diesem Grenzwerthe nähere.

Regnault [3]) zeigte, dass Wasserdampf sich bei niedrigen Temperaturen (30 bis 55 Grad) erst dann wie ein Gas verhalte, wenn der Druck nur noch 0,8 von der Maximalspannung f beträgt.

Auf einige weitere Experimentaluntersuchungen Hirn's über das Verhalten überhitzter Dämpfe kommen wir in den nächsten Paragraphen noch ausführlicher zurück.

2. Herwig's Untersuchungen über die Abweichungen der Dämpfe vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze.

Herwig [4]) hat das Verhalten einiger Dämpfe bei constanter Temperatur unter verschiedenem Drucke und unter constantem Drucke bei ver-

[1]) Civil-Engin. and Archit. Journ. 1852, S. 294.

[2]) Fairbairn und Tate, Experimental researches to determine the density of steam etc. Philos. Transact. Bd. 150, S. 220.

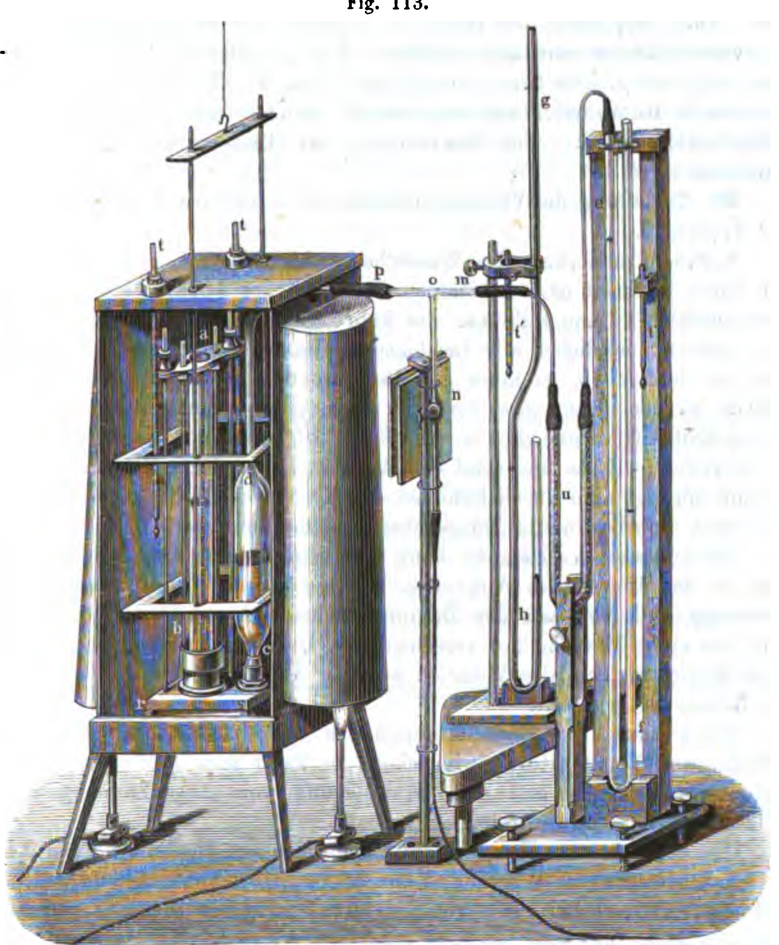
[3]) Regnault, Mémoires de l'Académie, Bd. XXVI, S. 700.

[4]) Herwig, Untersuchungen über das Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz. Pogg. Ann. Bd. 137, S. 19 bis 55 und S. 592 bis 617.

schiedener Temperatur untersucht. Er bediente sich zu dieser Untersuchung eines von Wüllner construirten Apparates, der es gestattete, sämmtliche Grössen, die bei Dämpfen in Betracht kommen, unabhängig von einander zu variiren.

Die beistehende Zeichnung (Fig. 113) stellt diesen Apparat dar. Das Dampfentwickelungsgefäss *ab* ist ein weites, sorgfältig getheiltes

Fig. 113.



und calibrirtes Rohr. Dasselbe ist in eine Eisenhülse luftdicht eingesetzt, die auf der Platte *rs* befestigt ist. Durch einen Canal, welcher durch die Platte *rs* gebohrt ist, communicirt das Innere des Rohres *ab* mit einem Rohre *cd*, welches ebenfalls luftdicht in die Platte *rs* eingelassen ist. Das obere Ende des Rohres *cd* ist ausgezogen und steht

bei *o* mit dem T-förmigen Rohre *pomn* in Verbindung. Ein Schenkel dieses Rohres führt zu dem Manometer *ef*. Der andere Schenkel führt zu einer Luftpumpe, durch welche man im Innern des Apparates beliebige Drucke herstellen kann. Die Grösse dieses Druckes kann aus dem Stande des Manometers *ef* und der Ablesung an dem daneben stehenden Barometer *gh* leicht ermittelt werden. Die Röhren *ab* und *cd* sind, wie die Figur 113 zeigt, von einem durchsichtigen Flüssigkeitsbade umgeben. Die Temperatur des Bades wird durch die seitlich angebrachten Heizvorrichtungen constant erhalten. Um in allen Theilen des Bades eine möglichst gleiche Temperatur herzustellen, ist eine aus zwei Rahmen bestehende Rührvorrichtung angebracht, welche fortwährend auf- und niederbewegt wird. Zur Bestimmung der Temperatur dienen zwei Thermometer *t*, *t*.

Die Anstellung der Versuche ergiebt sich leicht aus der Construction des Apparates.

Nachdem ausserhalb des Wasserbades das Rohr *cd* in der betreffenden Hülse befestigt ist, wird der eiserne Theil des Apparates mit Quecksilber gefüllt. Dann füllt man die Röhre *ab* mit trockenem Quecksilber und entfernt möglichst alle Luftblasen. Ist eine merkliche Luftmenge noch im Gefässe *ab*, so muss dieselbe besonders bestimmt und berücksichtigt werden. Dann lässt man ein mit einer gewogenen Menge Flüssigkeit gefülltes Glaskügelchen in dem Rohre *ab* aufsteigen, befestigt *ab* in die betreffende Hülse und setzt den Apparat in das leere Wasserbad ein. Hierauf sprengt man durch Erhitzen das Kügelchen, füllt das Wasserbad und stellt eine bestimmte Temperatur in demselben her.

Das Volumen des Dampfes kann durch Auspumpen und Zulassen von Luft in das Innere des Apparates beliebig geändert und gleichzeitig Spannung und Volumen des Dampfes beobachtet werden. Der Druck wird aus einer Messung der verschiedenen Quecksilberniveaus mit Hülfe eines Kathetometers, das Volumen aus den Ablesungen an der Theilung des Rohres *ab* ermittelt.

Wenn man diese Beobachtungen des Volumens bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wiederholt, so kann man hieraus das Verhalten des Dampfes und seine Abweichung vom Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase ermitteln.

Die Versuche von Herwig erstrecken sich auf die Dämpfe von Alkohol, Chloroform, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Aethyläther und Aethylbromid. Die Temperaturen, zwischen denen er operirt hat, sind leider nur sehr niedrige, dieselben gehen ungefähr von 10° bis in die Nähe der Siedetemperatur bei einer Atmosphäre Druck.

Die Versuche zeigten zunächst, dass, wenn man die Expansion soweit fortgesetzt hatte, dass das Product $p \, . \, v$ keine merkliche Variation mehr zeigte, die aus Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen hergeleiteten Dampfdichten immer fast vollkommen gleich gefunden werden. Es wird hierdurch also bestätigt, dass alle Dämpfe sich bei wachsender

Temperatur und constantem Drucke, und bei constanter Temperatur und abnehmendem Drucke immer mehr dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase nähern.

Ein bestimmtes Gesetz, welches die Beziehungen zwischen Druck und Volumen darstellt, während der Dampf aus dem Gebiete, innerhalb dessen er sich wie ein vollkommenes Gas verhält, sich allmälig der oberen Grenzcurve nähert, hat sich nicht ermitteln lassen.

Herwig hat jedoch gefunden, dass sich die Grösse der Abweichung des gesättigten Dampfes vom Mariotte'schen Gesetze durch eine einfache Formel darstellen lässt.

Bezeichnet nämlich f_1 die Maximalspannung irgend eines Dampfes bei der Temperatur t_1, und v_1 das Volumen einer gegebenen Menge unter diesen Verhältnissen, und bezeichnen p und v Druck und Volumen, wenn diese Dampfmenge bei derselben Temperatur soweit expandirt ist, dass sie sich wie ein vollkommenes Gas verhält, so ist:

$$\frac{p \cdot v}{f_1 \cdot v_1} = c \cdot \sqrt{T_1}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

worin T_1 die absolute Temperatur und c eine Constante ist, welche für alle Dämpfe denselben Werth hat, nämlich:

$$c = 0{,}0595.$$

Das Volumen des gesättigten Dampfes s_1' findet sich hieraus gleich:

$$s_1' = \frac{p \cdot v}{\pi \cdot f_1 \cdot 0{,}0595 \cdot \sqrt{T}}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

wenn π das Gewicht der Dampfmenge bezeichnet.

Wir führen nur eine einzige Beobachtungsreihe an, um die Genauigkeit dieses empirischen Gesetzes zu zeigen.

Herwig fand z. B., als er $\pi = 0{,}0248$ g Alkohol in das Gefäss ab einbrachte:

Temperatur $T = 274 + t$	$p \cdot v$ beobachtet.	f_1 beobachtet. mm	v_1 beobachtet zwischen:		v_1 berechnet nach Gl. 2).
297	10183	50,23	197,8	201,6	198,1
304,5	10442	77,58	125,9	133,0	129,9
310,4	10644	108,00	89,6	95,0	94,2
315,9	10834	144,7	69,9	72,0	70,9
324,8	11038	196,5	52,5	54,4	52,7
331,8	11381	315,8	33,0	34,2	33,3
336,9	11554	396,8	25,2	27,5	26,7
343,9	11797	537,6	19,8	20,5	19,9

Bei der kleineren für s'_1 beobachteten Zahl hatte der Dampf schon begonnen sich niederzuschlagen, die Grenzcurve war also schon überschritten, bei der grösseren der angegebenen Zahlen war die Spannung des Dampfes schon merklich kleiner als die Maximalspannung des gesättigten Dampfes. Das berechnete Volumen liegt immer zwischen den beobachteten Grenzwerthen.

Aus Herwig's Versuchen würde somit das merkwürdige, aber nicht sehr wahrscheinliche Resultat folgen, dass alle Dämpfe bei gleicher Temperatur in gleichem Betrage vom Mariotte'schen Gesetze abweichen, oder in anderen Worten ausgedrückt, die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes ist bei einer und derselben Temperatur dasselbe Multiplum der Dichte, welche dem Dampfe zukommt, wenn er bereits dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgt. Benutzt man die oben angegebene Formel 3) und berechnet aus derselben die Dichte des gesättigten Dampfes s', so findet man Werthe, welche mit denjenigen, welche man erhält, wenn man die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie (V, B, 14. Gl. 30, S. 616):

$$s_1' = \frac{J \cdot r}{T \cdot \frac{\partial f}{\partial T}} + \sigma \quad \ldots \ldots \ldots \ldots 4)$$

anwendet, recht gut übereinstimmen.

Nachstehende Tabelle zeigt dies sehr deutlich:

Temperatur. °C.	s_1' für Chloroform			s_1' für Schwefelkohlenstoff		
	nach Gl. 3).	nach Gl. 4).	Differenz.	nach Gl. 3).	nach Gl. 4).	Differenz.
10	1,464	1,470	— 0,006	1,166	1,172	— 0,006
30	0,615	0,641	— 0,026	0,551	0,567	— 0,016
50	0,294	0,314	— 0,020	0,288	0,301	— 0,013
70	0,155	0,169	— 0,014	0,164	0,172	— 0,008
100	0,070	0,077	— 0,007	0,080	0,083	— 0,003

Wenn man auch einen Theil dieser Differenzen dem Umstande zuschreiben kann, dass die Versuche Herwig's sich auf Präparate bezogen haben, welche von denen, mit welchen Regnault operirt hat, nicht unwesentlich verschieden sein können, so ist doch die Gleichartigkeit der Abweichungen in allen Fällen einigermaassen auffällig.

Man wird diesen Herwig'schen Formeln 2) und 3) eine grössere theoretische Bedeutung daher zur Zeit wohl kaum beilegen können.

Jedenfalls sind auch die Temperaturintervalle, zwischen welchen diese Versuche liegen, zu gering. Eine Wiederholung dieser Messungen zwischen weiteren Temperaturgrenzen ist ein dringendes Bedürfniss.

Aehnliches gilt auch von den Untersuchungen, welche in neuerer Zeit von Herwig angestellt worden sind, um die Abweichungen überhitzter Dämpfe vom Gay-Lussac'schen Gesetze zu ermitteln. Bei den vorher besprochenen Versuchen wurde bei constanten Temperaturen das Volumen und der Druck des Dampfes geändert, bei den jetzt zu besprechenden Messungen wurde das Dampfvolumen nahezu constant gehalten und die Temperatur und der Druck desselben geändert. Es diente zu diesen neueren Messungen ein Apparat, welcher im Princip mit dem übereinstimmte, welchen wir als Schema benutzt haben, um (S. 597) die Untersuchungsmethode von Fairbairn und Tate auseinander zu setzen. In den beiden geschlossenen Schenkeln eines U-förmig gebogenen Glasrohres befand sich auf der einen Seite überhitzter Dampf, auf der anderen Seite trockene Luft; beide Substanzen waren wie bei Fig. 91 (S. 597) durch eine Quecksilberschicht getrennt. Es wurde der ganze Apparat in einem Wasserbade erhitzt und bei verschiedenen Temperaturen die Niveaudifferenz in beiden Schenkeln des Rohres gemessen. Wäre der Ausdehnungscoefficient des überhitzten Dampfes gleich dem der trockenen Luft gewesen, so hätte die (selbstverständlich auf 0° reducirte) Differenz der Quecksilbersäulen bei allen Temperaturen constant bleiben müssen. Es zeigte sich, dass bei sehr niederen Drucken, also für stark expandirten, überhitzten Dampf, allerdings keine merkliche Differenz zwischen dem Ausdehnungscoefficienten des Dampfes und dem der Luft existirte, bei höheren Drucken dagegen, in der Nähe des Condensationspunktes, zeigte sich, dass der Ausdehnungscoefficient des Dampfes erheblich grösser als der der Luft war.

Herwig stellt seine Resultate für überhitzten Dampf durch die Formel:

$$p \,.\, v = \varphi \,.\, T \quad \ldots \ldots \ldots \quad 5)$$

dar, worin p, v und T Druck, Volumen und absolute Temperatur des in dem einen Schenkel des Rohres enthaltenen Dampfes sind. Für die im anderen Schenkel befindliche Luft, welche man in diesem Falle als ein unvollkommenes Gas ansieht, gilt die Relation:

$$P \,.\, V = R \,.\, T \quad \ldots \ldots \ldots \quad 6)$$

worin P der Druck und V das Volumen der eingeschlossenen Luftmenge bei derselben Temperatur T wie vorher, und R die bekannte Constante ist.

Aus diesen beiden Formeln folgt nach beiderseitiger Division mit v resp. V durch Subtraction:

$$p - P = T \,.\, \left(\frac{\varphi}{v} - \frac{R}{V}\right).$$

Die Grösse:

$$p - P = H$$

wurde unmittelbar mit dem Kathetometer gemessen; die Werthe von v, R, V wurden durch passende Volumenbestimmungen für jede einzelne Versuchsreihe ermittelt. Hieraus konnte ohne Weiteres φ berechnet werden und es fand sich:

$$\varphi = v \cdot \left(\frac{H}{T} + \frac{R}{V}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 7)$$

Wir wollen nur drei der Herwig'schen Reihen[1]) hier reproduciren, dieselben beziehen sich auf:

S c h w e f e l k o h l e n s t o f f.

I.			II.			III.		
$t = T - 274$	p mm Quecksilber.	φ	$t = T - 274$	p mm Quecksilber.	φ	$t = T - 274$	p mm Quecksilber.	φ
0 C.			0 C.			0 C.		
27,2	123	71,65	33	noch gesättigt	—	88	noch gesättigt	—
55,8	135	71,56	36,6	512	644,41	89,0	2559	1620,89
72,0	142	71,60	55,6	544	646,02	91,2	2576	1621,86
88,2	149	71,59	64,6	560	647,28	98,0	2635	1629,48
			79,4	583	648,40			

Die Grössen φ in den verschiedenen Beobachtungsreihen sind nicht direct mit einander vergleichbar, da der wirkliche Betrag von φ von der Quantität der verwendeten Substanz abhängig ist; wohl aber ist deutlich ersichtlich, dass, während bei starker Expansion eine Aenderung von φ noch nicht wahrnehmbar ist, in der Nähe des Sättigungs-

[1]) Genaueres sehe man in der Originalarbeit: Herwig, Ueber die Ausdehnungsverhältnisse überhitzter Dämpfe. Pogg. Ann. Bd. 147, S. 161 bis 195.

punktes φ durchaus nicht als Constante angesehen werden kann, sondern merklich mit der Temperatur wächst. Wir wollen die Rechnungen jedoch hier nicht wiederholen, sondern nur beiläufig erwähnen, dass z. B. aus der Beobachtungsreihe III. der Ausdehnungscoefficient des bei 90° und 2500 mm Druck nahezu gesättigten Schwefelkohlenstoffdampfes zu 0,0044 gefunden wird.

Aus den Herwig'schen Versuchen scheint übrigens hervorzugehen, dass, wenn das Volumen eines Dampfes constant erhalten wird, erst bei sehr weit getriebener Ueberhitzung der Dampf in den absoluten Gaszustand übergeht, während man bei constanter Temperatur schon durch eine mässige Expansion das Verhalten des überhitzten Dampfes mit dem der permanenten Gase in nahe Uebereinstimmung zu bringen im Stande ist. Es ist dies ein Resultat, welches trefflich mit allen unseren sonstigen Vorstellungen von dem Molecularzustande der Dämpfe und Gase übereinstimmt, worauf wir späterhin (im ersten Abschnitte des zweiten Bandes) ausführlicher zurückkommen werden.

3. Die thermischen Curven überhitzter Dämpfe. Das Gesetz von Hirn.

Da aber zur Zeit alle experimentellen Grundlagen, welche zu einer Ableitung der Zustandscurve überhitzter Dämpfe dienen könnten, durchaus unzureichend sind, so bleibt nichts anderes übrig, als zu versuchen, von plausibelen Annahmen ausgehend, zu Formeln zu gelangen, welche dem praktischen Bedürfnisse genügen und doch mit den wenigen vorhandenen Versuchsresultaten mindestens nicht im Widerspruche stehen.

Zunächst lag es nahe, den Versuch zu machen, ob sich nicht die Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe, in der die Gleichung vollkommener Gase:

$$p \,.\, v = R \,.\, T,$$

als specieller Fall enthalten sein muss, in eine Form:

$$P \,.\, V = R \,.\, T$$

bringen lasse, in der P eine Function von p, V eine Function von v, und R eine Constante ist. Es müsste dann mit Rücksicht auf die in dem vorigen Paragraphen erwähnten experimentellen Ergebnisse sich $\frac{P}{p}$ mit abnehmendem p zunehmend der Grenze 1 und $\frac{V}{v}$ mit zunehmendem v sich abnehmend der Grenze 1 nähern.

Grashof [1]) hat diese Formel unter verschiedenen Annahmen untersucht, ist jedoch auch zu keinem Resultate gekommen.

[1]) Grashof, Theoretische Maschinenlehre Bd. I, §. 38, S. 185 u. s. f. (1875).

Da solche Speculationen für die Theorie aber ohne Interesse sind, so lange man dieselben nicht an genügendem experimentellen Materiale prüfen kann, so wollen wir uns auf diese Untersuchungen nicht einlassen, sondern nur kurz anführen, was auf diesem Gebiete auch von grösserem theoretischen Interesse zu sein scheint.

Hirn[1]) hat die Annahme gemacht, dass zwar nicht, wie bei einem vollkommenen Gase, sowohl die isothermische als auch die isodynamische Curve überhitzter Dämpfe eine gleichseitige Hyperbel sei, deren Asymptoten die Druck- und Volumenaxe sind, sondern dass nur die isodynamische Curve der überhitzten Dämpfe eine gleichseitige Hyperbel sei, dass aber die isothermische Curve einen anderen Verlauf habe.

Hiernach hätte die Gleichung der isodynamischen Curve der überhitzten Dämpfe die Form:

$$p \cdot v = p_1 \cdot v_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

Schliesst man sich der Ansicht Hirn's an und legt man dieses Gesetz den theoretischen Untersuchungen zu Grunde, so zeigt sich im Allgemeinen keine schlechte Uebereinstimmung der Rechnungsresultate mit fast allem, was bis jetzt für überhitzte Dämpfe durch Beobachtungen festgestellt worden ist[2]). Jedoch auch diese Formel führt auf eine Anzahl Consequenzen, welche es nicht als wahrscheinlich erscheinen lassen, dass dieses Gesetz ganz richtig ist. Zeuner hält daher das Gesetz von Hirn für nicht genau, sondern ist der Ansicht, dass die isodynamische Curve der überhitzten Dämpfe durch eine Gleichung von der Gestalt:

$$p \cdot v^{\nu} = p_1 \cdot v_1^{\nu} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 9)$$

dargestellt werden könne, und dass ν nicht eine Constante sei, sondern in der Nähe der Grenzcurve, so lange der Dampf noch beinahe gesättigt ist, den Werth 1,046 habe, dass aber, je weiter man sich von der Grenzcurve entferne, um so angenäherter für ν der Werth 1 zu setzen sei. So lange aber das Aenderungsgesetz von ν nicht als Function einer passenden Grösse, z. B. $\frac{p}{f}$, ermittelt ist, würde zunächst mit dieser Annahme auch noch wenig gewonnen sein.

Wiederholt ist man bei den Versuchen zur Ableitung einer Zustandsgleichung von der Formel für permanente Gase ausgegangen. Bekanntlich ist für vollkommene Gase (man sehe Abschn. III, A, 3, S. 238):

$$dQ = c_v \, . \, dT + \frac{1}{J} \cdot p \, . \, dv.$$

Eliminirt man hierin J, p und c_v mit Hülfe der Gleichungen (man sehe III, A, 7, S. 252, Z. 1 v. u. und Gl. 20), S. 253):

[1]) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur, 2. Aufl., Bd. I, S. 202 u. ff., und Combes, Bulletin de la Soc. d'encouragement etc., Bd. XI, 1864, S. 477.

[2]) Man sehe Zeuner, Grundzüge, 2. Auflage: „Das Gesetz von Hirn", S. 435 u. ff.

$$\frac{p \, . \, v}{T} = R$$

und:

$$R = J \, . \, c_v \, (\varkappa - 1),$$

so ergiebt sich:

$$d\,Q = c_v \, . \, d\,T + c_v \, . \, (\varkappa - 1) \, . \, T \cdot \frac{dv}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

Wenn man jedoch c_v durch:

$$c_p = \varkappa \, . \, c_v$$

ersetzt und statt v die Grösse p einführt, so ist:

$$d\,Q = c_p \, . \, d\,T - c_p \cdot \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \cdot T \, . \, \frac{dp}{p.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11)$$

Ferner ist bekanntlich für Gase:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{v}{R} = \frac{v}{J \, . \, c_v \, . \, (\varkappa - 1)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{p}{R} = \frac{p \, . \, \varkappa}{J \, . \, c_p \, . \, (\varkappa - 1)},$$

und allgemein:

$$d\,Q = c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \cdot dv + c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \cdot dp.$$

Setzt man hierin die für die partiellen Differentialquotienten soeben gefundenen Werthe ein, so ergiebt sich:

$$J \, . \, dQ = \frac{1}{\varkappa - 1} \cdot \{v \, . \, dp + \varkappa \, . \, p \, . \, dv\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12)$$

Wenn man in diesen für $d\,Q$ gefundenen Werth zunächst die Formel 10) einführt, so findet man nach einigen Reductionen:

$$d\,T = \frac{1}{J \, . \, c_v \, . \, (\varkappa - 1)} \cdot dp + \left\{\frac{\varkappa}{c_v \, . \, (\varkappa - 1)} \cdot p - (\varkappa - 1) \cdot \frac{T}{v}\right\} . dv, \quad 13)$$

und dies ist die Formel, von der **Schmidt** in seinen Untersuchungen über überhitzte Dämpfe ausgegangen ist.

Eliminirt man jedoch $d\,Q$ aus den Gleichungen 11) und 12), so gelangt man zu der Formel:

$$d\,T = \frac{\varkappa}{J \, . \, c_p \, . \, (\varkappa - 1)} \cdot p \, . \, dv$$

$$+ \left\{\frac{1}{J \, . \, c_p \, . \, (\varkappa - 1)} \cdot v + \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \cdot \frac{T}{p}\right\} . \, dp, \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

welche von **Zeuner** als Ausgangspunkt seiner Untersuchungen über überhitzte Dämpfe gewählt worden ist.

Zeuner und auch **Schmidt** nehmen nun an, dass diese Formel auch für überhitzte Dämpfe gültig sei, indem man noch immer berechtigt

sei $\varkappa$ als eine Constante anzusehen; jedoch soll $\varkappa$ nicht mehr das Verhältniss der specifischen Wärmen bedeuten.

Zeuner hat bei seinen Untersuchungen angenommen, dass c_p constant sei; er stützt sich hierbei auf die Regnault'schen Messungen, welche wir S. 694 mitgetheilt haben.

Unter dieser Annahme lässt sich die Gleichung 14) leicht integriren, und es ergiebt sich als Integral:

$$\left(\frac{J \cdot c_p \cdot (\varkappa - 1)}{\varkappa} \cdot T - p \cdot v\right) \cdot p^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}} = Const.$$

In etwas anderer Form lautet diese Gleichung:

$$(B \cdot T - p \cdot v) \cdot p^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}} = C \quad \ldots \ldots \quad 15)$$

Zeuner wählt aus den vorhandenen Erfahrungsdaten:

$$\varkappa = \frac{4}{3}, \qquad B = 0{,}0049287, \qquad C = 0{,}18781.$$

Mit Rücksicht auf diese Zahlen kann die Gleichung 15) auch in der Form:

$$p \cdot v = 0{,}0049287 \cdot T - 0{,}18781 \cdot \sqrt[4]{p} \quad \ldots \quad 16)$$

geschrieben werden.

Nimmt man jedoch an, dass ausser $\varkappa$ auch die Grösse c_v constant sei, und integrirt die Gleichung 13) unter dieser Voraussetzung, so ergiebt sich die Formel Schmidt's:

$$(B \cdot T - p \cdot v) \cdot v^{\varkappa - 1} = C, \quad \ldots \ldots \quad 17)$$

worin:

$$B = J \cdot c_v \cdot (\varkappa - 1)$$

ist. Zu derselben Gleichung war früher übrigens auch schon Hirn gelangt.

Die Constanten in dieser Formel sind von Schmidt aus Zeuner's Tabellen abgeleitet, da die Gleichung auch für gesättigte Dämpfe gelten muss. Die Gleichung 17) lautet dann:

$$(0{,}0046282 \cdot T - p \cdot v) \cdot v^{0{,}45} = 0{,}0951 \quad \ldots \quad 18)$$

Integrirt man die Gleichung 11) für den Fall $dQ = 0$, so erhält man die Gleichung der adiabatischen Curve in der Form:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\varkappa},$$

und mit Rücksicht auf die Gleichungen 15) oder 17), in beiden Fällen:

$$\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\varkappa - 1} = \frac{T_0}{T} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \quad \ldots \ldots \quad 19)$$

Der Form nach müssen diese Gleichungen selbstverständlich ganz mit den für Gase gefundenen Formeln übereinstimmen, jedoch hat $\varkappa$ hier einen anderen Werth als die Bedeutung $\frac{c_p}{c_v}$; es nimmt diesen Werth nur an, wenn der überhitzte Dampf so weit überhitzt oder so weit expandirt ist, dass er dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase folgt.

Mit diesen Formeln sind die Resultate einer Versuchsreihe von Hirn und Cazin [1]) über die Expansion und Compression überhitzter Wasserdämpfe in guter Uebereinstimmung.

Die Versuche wurden genau in derselben Weise angestellt, wie die früheren Versuche von Cazin über die Zustandsänderung der Gase und der gesättigten Dämpfe längs einer adiabatischen Curve.

Ein Kupfercylinder [2]) war an beiden Enden mit Oeffnungen versehen, welche durch Glasplatten verschlossen waren. Durch die Glastafeln konnte man durch das Innere hindurch nach einem weissen Schirme sehen. In dieses Gefäss wurde nun überhitzter Dampf eingeführt, dessen Druck und Temperatur bekannt waren. Dann öffnete man plötzlich einen weiten Hahn, der nach einem anderen sehr grossen Gefässe führte, so dass in kurzer Zeit in beiden Gefässen sich gleicher Druck herstellte. Bei constanter Anfangstemperatur veränderte man nun den Anfangsdruck p_1 im Inneren des Cylinders so lange, bis nach der Druckausgleichung der Dampf gerade gesättigt wurde. Den Eintritt der Sättigung erkannte man daran, dass sich vorübergehend Nebel im Inneren des Gefässes bildeten. Da bei dem Enddrucke p_2 gerade Sättigung stattfand, so konnte man die gleichzeitig stattfindende Temperatur T_2 leicht aus der Regnault'schen Formel berechnen oder aus den Zeuner'schen Tafeln interpoliren.

---

[1]) Hirn und Cazin, Mémoire sur la détente de la vapeur d'eau surchauffée. Ann. de chim. et de phys., 4. Serie, Bd. 10, S. 349 bis 370.

[2]) Eine sehr ausführliche Beschreibung und Zeichnung des Apparates findet sich auch in: Cazin, Mémoire sur la détente de la compression des vapeurs saturées. Ann. de chim. et de phys., 4. Serie, Bd. 14, S. 374 bis 410.

Es ergab sich z. B. für

die Expansion von überhitztem Wasserdampf nach der adiabatischen Curve.

Anfangsdruck in Atmosphären. p_1		Anfangstemperatur. t_1^0 C.		Enddruck in Atmosphären. p_2	Endtemperatur. t_2^0 C.	p_1 reduc. auf $p_2 = 1$ $t_2 = 100$ berechnet n. Gl. 19).
beobachtet.	reduc. auf $p_2 = 1$ und $t_2 = 100$.	beobachtet.	reduc. auf $p_2 = 1$ und $t_2 = 100$.	beobachtet.	beobachtet.	
1,397	1,42	131,5	131,9	0,984	99,6	1,42
1,685	1,71	151,8	152,3	0,984	99,6	1,75
2,115	2,16	174,0	174,6	0,981	99,5	2,17
2,219	2,26	179,0	179,6	0,981	99,5	2,27
2,451	2,50	189,2	189,9	0,979	99,4	2,56
2,528	2,58	192,2	192,8	0,981	99,5	2,58
2,636	2,70	197,8	198,7	0,975	99,3	2,71
3,231	3,31	219,4	220,3	0,975	99,3	3,27
3,743	3,87	239,0	240,2	0,967	99,1	3,86
4,275	4,42	254,7	256,0	0,967	99,1	4,40

Die hinter den beobachteten Zahlen stehenden Colonnen enthalten die Werthe, die man erhalten haben würde, wenn der Enddruck $p_2 = 1$ Atmosphäre und die Endtemperatur 100° C. betragen hätte.

Diese beobachteten Zahlen zeigen, dass man ohne wesentlichen Fehler für die adiabatische Curve die Gleichung 19):

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}$$

adoptiren kann, da man, wenn man nach derselben rechnet, für $\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}$ Zahlen erhält, die innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen um einen constanten Mittelwerth herumschwanken. Es ergab sich z. B.:

$$\text{für } t_1 = 110,\ 175,\ 250^0\text{:}\ \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} = 4{,}47,\ 4{,}25 \text{ und } 4{,}23.$$

4. Grashof's Ableitung der Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe.

Von allgemeinerem Gesichtspunkte aus hat in neuerer Zeit Grashof[1]) diese Frage in Angriff genommen und eine Formel entwickelt, welche die Gleichung von Zeuner (15) und die von Hirn und Schmidt (17) als specielle Fälle in sich schliesst.

Grashof nimmt bei seiner Untersuchung den Hirn'schen Satz, dass die adiabatische Curve des überhitzten Dampfes die Gestalt:

$$T = a \cdot p^m \quad \dots\dots\dots\dots \quad 20)$$

habe, als richtig an. Er setzt also voraus, dass m in 20) eine Constante sei.

Vom physikalischen Standpunkte aus muss man gestehen, dass dies ein etwas unsicheres Fundament ist, da die Versuche von Hirn und Cazin durchaus nicht genügend ausgedehnt und die unvermeidlichen Fehler der Resultate zu gross sind, um die Constanz von m ausser jeden Zweifel zu stellen. Jedenfalls aber darf man diese Formel als eine erste Annäherung an die Wahrheit betrachten, welche zunächst genügt, um für die Praxis brauchbare Formeln zu gewinnen.

Aus obiger Gleichung 20) folgt zunächst, wenn man dieselbe logarithmirt und hierauf differentiirt:

$$dT = m \cdot \frac{T}{p} \cdot dp \quad \dots\dots\dots\dots \quad 21)$$

Nun ist aber bekanntlich bei adiabatischen Zustandsänderungen (man sehe V, A, 10, Gl. 73, S. 504):

$$dT = \frac{T}{J \cdot c_p} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \cdot dp.$$

Hierin führt man den eben für dT gefundenen Werth ein und setzt:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial v}},$$

was bekanntlich, wenn v und T die unabhängigen Veränderlichen sind, statthaft ist. Nach beiderseitiger Division durch dp findet sich:

$$c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v} = \frac{p}{J \cdot m} \quad \dots\dots\dots\dots \quad 22)$$

Eine früher (S. 503, Z. 7. v. o.) von uns gefundene allgemeine

---

[1]) Grashof, Zeitschrift des Vereins deutsch. Ingen. Bd. XI, S. 771 bis 786 und Theoretische Maschinenlehre Bd. I, §. 39, S. 195 u. s. f.

Gleichung lautet, wenn man die Bedeutungen der einzelnen Grössen einführt:

$$\frac{1}{J} = \frac{\partial}{\partial p}\left(c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p}\right).$$

In diese setzen wir den Werth von $c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v}$ aus 22) ein. Dann erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{p}{J \,.\, m}\right) - \frac{1}{J},$$

oder:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p}\right) = \frac{1 - m}{m} \cdot \frac{1}{J}.$$

Durch beiderseitige Integration nach v folgt:

$$c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1}{J} \cdot \frac{1 - m}{m} \cdot v + F(p), \quad \ldots \ldots \quad 23)$$

und hierin ist $F(p)$ eine Function von p allein.

Wir haben nun aber ausserdem früher auch die allgemeine Gleichung (V, A, 7, Gl. 32, S. 485):

$$c_p - c_v = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{\partial p}{\partial T}$$

aufgestellt. Diese kann mit Rücksicht auf die oben in Erinnerung gebrachte Bemerkung bezüglich der Gleichheit von $\frac{\partial v}{\partial T}$ und $\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial v}}$ etc. auch in folgender Form geschrieben werden:

$$c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{c_v \,.\, c_p}{J \,.\, (c_p - c_v)} \cdot T \cdot \frac{1}{c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v}}.$$

Wenn wir hier 22) einsetzen, ergiebt sich:

$$c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{c_v \,.\, c_p \,.\, m}{c_p - c_v} \cdot \frac{T}{p} \quad \ldots \ldots \quad 24)$$

Jetzt kann man die rechten Seiten von 23) und 24) einander gleich setzen und erhält hierdurch:

$$\frac{1 - m}{J \,.\, m} \cdot v + F(p) = \frac{c_v \,.\, c_p \,.\, m}{c_p - c_v} \cdot \frac{T}{p},$$

oder:

$$p \,.\, v - \frac{J \,.\, c_v \,.\, c_p \,.\, m^2 \,.\, T}{(c_p - c_v) \,.\, (1 - m)} = - \frac{J \,.\, m}{1 - m} \cdot p \cdot F(p).$$

Diese Gleichung muss, weil nach allen im vorigen Paragraphen erwähnten Erfahrungen sich hocherhitzte oder sehr weit expandirte Dämpfe

wie vollkommene Gase verhalten, auch die Ausdehnungsformel vollkommener Gase:

$$p \,.\, v - R \,.\, T = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 25)$$

als speciellen Fall in sich schliessen. Dann ist gleichzeitig:

$$\frac{c_p}{c_v} = \varkappa = \frac{1}{1-m} = \frac{R}{J}.$$

In diesem Falle ist:

$$\frac{c_v \,.\, c_p \,.\, m^2}{J \,.\, (c_p - c_v)\,(1-m)} = R,$$

demnach:

$$p \,.\, v - R \,.\, T = -\frac{J \,.\, m}{1-m} \cdot p \,.\, F(p).$$

Dies verträgt sich aber bei endlichen Drücken nur dann mit 25), wenn:

$$-\frac{J \,.\, m}{1-m} \cdot p \,.\, F(p) = 0,$$

also:

$$F(p) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 26)$$

ist.

Die Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe erhält damit die Form

$$p \,.\, v - \frac{J \,.\, m^2}{\left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p}\right) . (1-m)} \cdot T = 0 \quad \ldots\ldots \quad 27)$$

Hierin sind c_v und c_p im Allgemeinen veränderliche Grössen, deren Abhängigkeit von p, v und T ermittelt werden müsste.

Unmöglich können c_v und c_p beide constant sein, denn sonst wäre die Gleichung 27) das Ausdehnungsgesetz vollkommener Gase und dieses ist bekanntlich für überhitzte Dämpfe im Allgemeinen nicht gültig.

Substituirt man die Werthe für c_v und c_p, die man aus 22) und 23) erhielt, letzteren unter Berücksichtigung, dass nach 26):

$$F(p) = 0$$

ist, so erhält man:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial T}{\partial p} - (1-m) \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{\partial T}{\partial v} = m \cdot \frac{T}{p \,.\, v}.$$

In etwas anderer Form lautet diese partielle Differentialgleichung:

$$T = \frac{1}{m} \cdot p \cdot \frac{\partial T}{\partial p} - \frac{1-m}{m} \cdot v \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \quad \ldots\ldots \quad 28)$$

Grashof hat dieselbe integrirt [1]) und hat das allgemeine Integral derselben in der Form:

---

[1]) Die Einzelheiten dieser Rechnung sehe man: Grashof, Allgemeine Maschinenlehre, Bd. I, S. 197.

$$\varphi\left(T \,.\, v^{\frac{m}{1-m}},\ T \,.\, p^{-m}\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad 29)$$

gefunden. Zur Bestimmung der Function φ reichen allerdings zunächst die experimentellen Daten noch nicht aus.

Nimmt man an, dass c_p constant ist, so gelangt man durch 27) auf die Zeuner'sche Gleichung 14), setzt man dagegen $c_v = Const.$, so wird man auf die Hirn'sche oder Schmidt'sche Formel 17) zurückgeführt. Beide Gleichungen schliessen das Ausdehnungsgesetz vollkommener Gase als speciellen Fall in sich ein und lassen sich, da man in ihnen über drei Constanten zu verfügen hat, mit den experimentell gefundenen Zahlen recht wohl in Uebereinstimmung bringen, ohne dass man aus dieser Uebereinstimmung schliessen darf, dass diese Gleichungen etwas Anderes als empirische Formeln wären.

Die Annahme, dass c_v constant sein solle, stützt sich auf keinerlei experimentelle Grundlage und ist ganz willkührlich.

Zeuner hält selbst die Grössen c_p und m für nicht ganz unveränderlich; für c_p scheint sogar ziemlich deutlich eine Zunahme mit der Temperatur aus Regnault's Beobachtungen (man sehe §. 2, S. 693) hervorzugehen. Für praktische Zwecke wird Zeuner's Formel jedenfalls dem Bedürfnisse genügen.

Bezüglich weiterer Untersuchungen über die Gestalt der übrigen thermischen Curven und deren Beziehungen verweisen wir auf die mehrfach citirten Arbeiten Zeuner's und Grashof's.

5. Die isodynamische und isothermische Curve überhitzter Dämpfe.

Wenn man die identische Gleichung:

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial Q}{\partial v} \cdot dv,$$

oder:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p\,=\,const.} \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \cdot dv + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{v\,=\,const.} \cdot \frac{\partial T}{\partial p} \cdot dp \quad . \quad . \qquad 30)$$

benutzt und in dieselbe die Werthe (V, A, 9, Gl. 56) und 57), S. 500):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p\,=\,const.} = c_p \text{ und } \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{v\,=\,const.} = c_v,$$

und aus der Zustandsgleichung überhitzter Dämpfe die Beziehungen (V, F, 4, Gl. 22) a. S. 711 und Gl. 23) a. S. 712):

$$c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v} = \frac{1}{J} \cdot \frac{1}{m} \cdot p \text{ und } c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1}{J} \cdot \frac{1-m}{m} \cdot v$$

substituirt, findet man:

$$J \, . \, dQ = \frac{1}{m} \cdot p \, . \, dv + \frac{1-m}{m} \cdot v \, . \, dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 31)$$

Nach dem ersten Hauptsatze aber ist in dem Falle, dass der Druck ein allseitig gleicher, auf der Oberfläche normaler ist:

$$J \, . \, dQ = dU + p \, . \, dv.$$

Setzt man die rechten Seiten dieser beiden Gleichungen einander gleich, so ergiebt sich:

$$dU = \frac{1-m}{m} \cdot p \, . \, dv + \frac{1-m}{m} \cdot v \, . \, dp,$$

oder:

$$dU = \frac{1-m}{m} \cdot d\,(p \, . \, v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 32)$$

Wenn nun $U = Const.$ ist, so folgt $dU = 0$, und somit als Gleichung der isodynamischen Curve:

$$p \, . \, v = Const. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 33)$$

Die Gleichungen der Isodynamen sind demnach bei überhitzten Dämpfen, wie bei Gasen, gleichseitige Hyperbeln, deren Asymptoten die Druck- und Volumenaxen sind.

Wir kommen also, wenn wir von den experimentellen Grundlagen Hirn's und Cazin's, dass die Gleichung der adiabatischen Curve überhitzter Dämpfe innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler (§. 4 dieses Abschnittes, Gl. 21) formell mit der für Gase gefundenen übereinstimme, ausgehen, auf das Hirn'sche Gesetz (§. 3 dieses Abschnittes, S. 706, Z. 8 v. o.) zurück.

Die isothermische Curve ist für Gase bekanntlich ebenfalls eine gleichseitige Hyperbel, bei überhitzten Dämpfen ist dies, wie wir schon anfangs erwähnt, nicht mehr der Fall. Dieselbe geht aus der Zustandsgleichung 27) hervor, wenn man:

$$T = const.$$

setzt. Alsdann ist:

$$v \, . \, p = \frac{m^2}{1-m} \cdot J \, . \, T \cdot \frac{1}{\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 34)$$

und dies ist keine gleichseitige Hyperbel, da die rechte Seite der Gleichung nicht constant ist; denn wenigstens ist eine, wahrscheinlich aber sind beide specifischen Wärmen von p und v abhängig. Noch deutlicher geht dies hervor, wenn man die Voraussetzung $T = Const.$ in die Zeuner'sche (Gl. 15) oder in die Hirn-Schmidt'sche Formel (Gl. 17) einführt.

G. Physikalische Betrachtungen über die Theorie der Dampfmaschine[1]).

1. Allgemeine Betrachtungen.

Die erste Frage, welche sich bei Behandlung dieses Gegenstandes darbietet, ist die: Bildet die vollständige Reihe von Zustandsänderungen, welche das Wasser in einer Dampfmaschine zu durchlaufen hat, einen geschlossenen Kreisprocess oder ist das nicht der Fall? Bei Hochdruckmaschinen ohne Condensator findet jedenfalls das letztere statt, dagegen ist diese Bedingung bei Maschinen erfüllt, welche mit einem Condensator versehen sind. Ist diese Bedingung erfüllt, so wird Wasser dem Condensator entnommen, im Kessel auf den Siedepunkt erhitzt und in Dampf verwandelt; der Dampf gelangt alsdann in den Cylinder, expandirt sich dort und wird in den Condensator zurückgebracht. Aus dem Condensator aber hebt die Speisepumpe fortwährend so viel Wasser wieder aus und führt es in den Kessel über, als im Condensator Dampf verdichtet worden ist. Allerdings sind die Dampfmaschinen gewöhnlich doppeltwirkend, die Schwierigkeit jedoch, welche sich hieraus ergiebt, lässt sich dadurch leicht umgehen, dass man solche Maschinen als die Vereinigung zweier einfach wirkender betrachtet. Wählt man diese Auffassung, so kann man annehmen, dass auf den Kolben lediglich der Dampfdruck als bewegende Kraft wirke. Hierdurch hat man den Vortheil, dass man sich unter den bei Kreisprocessen gewöhnlichen Bedingungen befindet und annehmen kann, dass in vielen Fällen der Process ein umkehrbarer ist. In jedem Augenblicke wird dann eine Arbeit $f\,.\,du$ geleistet, wenn man mit u das gerade im Cylinder befindliche Dampfvolumen bezeichnet, und wenn die Verschiebung des Kolbens so langsam vor sich geht, dass sich der Gleichgewichtszustand im Innern immer wieder herstellen kann. Aber selbst unter diesen sehr vereinfachenden Voraus-

---

[1]) Wir erwähnen hier nochmals, dass es durchaus nicht unsere Absicht ist, im Nachstehenden eine Theorie der Dampfmaschine zu geben. Wir behandeln hier lediglich die Vorgänge in der Dampfmaschine vom physikalischen Standpunkte aus. Solche, die Ausführlicheres wünschen, verweisen wir auf: Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl., 1865, S. 449 bis 536. Als Anhalt für die hier aufgenommenen Entwickelungen hat besonders: Clausius, Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine, Abhandlungen Bd. I, S. 153 bis 241 und Rankine, A manual of the steam engine and other prime movers, 2. Aufl., 1859, S. 375 bis 448, gedient.

setzungen findet in der Maschine kein Carnot'scher Kreisprocess statt, denn die Mittheilung und Entziehung von Wärme findet nicht beide bei constanter Temperatur statt; die Erwärmung des Wassers vollzieht sich bei veränderlicher Temperatur.

2. Der Verwandlungscoefficient einer Maschine mit vollständiger Ausdehnung (Expansion).

Wir wollen eine gewöhnliche Maschine mit Expansion betrachten und von den störenden Umständen absehen, welche in der Praxis unvermeidlich sind. Wenn man die Expansion bis zur äussersten Grenze treibt, d. h. soweit, dass die elastische Kraft des Dampfes im Cylinder bis auf die Spannkraft des Dampfes im Condensator herabgesunken ist, so ist der Kreisprocess des Wassers ein umkehrbarer und man kann die beiden Hauptsätze in den Formen:

$$J \, . \, dQ = dU + p \, . \, dv \qquad \text{I)}$$

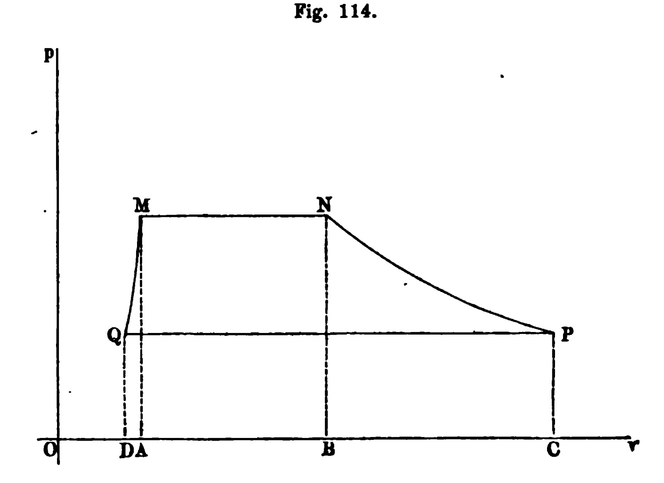
und:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \text{II)}$$

zur Anwendung bringen.

Wir betrachten eine Gewichtseinheit Wasser, deren Anfangstemperatur T_1 beträgt, und verfolgen diese Wassermenge durch ihre verschiedenen Zustände hindurch. Der Anfangszustand des Wassers bei der Temperatur T_1 möge durch den Punkt M (Figur 114) dargestellt wer-

Fig. 114.



den. Man lässt nun auf das Wasser eine Wärmequelle wirken, deren Temperatur T_1 ist, so wird hierdurch das Wasser in gesättigten Dampf

verwandelt, welcher in den Cylinder gelangt und den Kolben um eine bestimmte Strecke verschiebt. Die zur Volumenaxe OV parallele Linie MN stellt diese erste Zustandsänderung dar. Hierauf wird die Verbindung mit dem Dampfkessel aufgehoben und der Dampf expandirt sich so lange, bis die Temperatur auf T_2, auf die Temperatur des Condensators, gesunken ist. Während dieser Ausdehnung, von der wir annehmen, dass dieselbe in einer Hülle stattfinde, welche durchaus keine Leitungsfähigkeit besitzt, ändern sich Druck und Volumen nach der adiabatischen Curve, deren Gleichung wir früher (in V, E, 2, Gl. 15, S. 673) bestimmt haben. Hierdurch sind wir berechtigt, die Curve NP zu construiren, welche diese zweite Phase des Vorganges darstellt. Hierauf setzt man das Innere des Cylinders mit dem Condensator in Verbindung, welcher auf der constanten Temperatur T_2 erhalten wird; gleichzeitig weicht der Kolben zurück und treibt den Dampf in den Condensator. In diesem geht der Dampf in den flüssigen Zustand über und erlangt ein Volumen OD, welches um sehr wenig kleiner ist als das Volumen OA der Gewichtseinheit flüssigen Wassers bei der Temperatur T_1.

Schliesslich erhitzt man das Wasser von T_2 auf T_1 unter einem Drucke, welcher jederzeit gleich der Spannkraft des Wasserdampfes für die herrschende Temperatur ist und gelangt zu dem Ausgangspunkte M zurück. Das Wasser hat sodann den geschlossenen Kreisprocess $MNPQM$ durchlaufen.

Um auf diesen Kreisprocess die theoretischen Formeln anwenden zu können, wollen wir von der sehr geringen Differenz zwischen OD und OA, zwischen dem Volumen des Wassers bei $T_2{}^0$ und bei $T_1{}^0$, absehen. Da die Ausdehnung des flüssigen Wassers zwischen den äussersten Temperaturen T_2 und T_1, welche in unseren Untersuchungen vorkommen, nur höchst unbedeutend ist, so wird der Fehler, welcher durch diese Vernachlässigung im Endresultate entsteht, nur höchst unbedeutend sein. Wir nehmen demnach an, dass die von der Gewichtseinheit Wasser bei Durchlaufung des vollständigen Kreisprocesses geleistete Arbeit durch die Fläche $MNPQ$ dargestellt werde.

Die Ermittelung des Verwandlungscoefficienten des Processes bietet nun keine Schwierigkeiten mehr dar. Der gesammte Wärmeaufwand Q' zerfällt in zwei Theile; Q' besteht 1. aus der Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit Wasser von T_2 auf T_1 zu erwärmen, dieselbe kann gleich $C_p \,.\, (T_1 - T_2)$ gesetzt werden, wenn wir unter C_p die mittlere specifische Wärme innerhalb des bei unseren Untersuchungen in Betracht kommenden Temperaturintervalles verstehen, 2. aus der Wärmemenge r, welche das Wasser absorbirt, wenn es sich in gesättigten Dampf von gleicher Temperatur verwandelt, ohne eine andere äussere Arbeit zu leisten, als dass es den Druck des schon gebildeten Dampfes überwindet. Demnach ist:

$$Q' = C_p \,.\, (T_1 - T_2) + r_1 \quad \dots\dots\dots \quad 1)$$

Dies ist also die Wärmemenge, welche der Maschine geliefert worden ist. Wir müssen nun zusehen, wie viel davon in der Maschine nützlich verwendet wird. Während der Expansionsperiode längs NP ist eine gewisse Menge Dampf condensirt worden, so dass am Schlusse dieses Abschnittes nur noch ein Dampfgewicht x vorhanden ist, welches mit $1 - x$ Gewichtstheilen Wasser gemengt ist. Nun ist die Wärme, welche bei der Condensation des Dampfgewichtes x an den Condensator abgegeben wird, für den Gang der Maschine vollständig verloren. Demnach ist $x \,.\, r_2$ der Wärmeverlust und folglich der nützlich verwendete Theil der Wärme Q'':

$$Q'' = C_p \,.\, (T_1 - T_2) + r_1 - x \,.\, r_2 \;\ldots\ldots\; 2)$$

Den Werth von x, welcher in dieser Gleichung vorkommt, könnte man allerdings mit Hülfe der früher entwickelten Formeln ableiten, es ist jedoch einfacher, denselben dadurch zu bestimmen, dass man auf den Kreisprocess $MNPQ$ die Gleichung II):

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

anwendet.

Wir wollen den Werth des Integrales:

$$\int \frac{dQ}{T}$$

für jeden einzelnen Abschnitt des Kreisprocesses berechnen. Für die Erwärmung des Wassers von T_2 bis T_1 erhält man:

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{\mu}{T} \cdot dT,$$

da das Wasser[1]) von T_2 bis T_1 stets unter dem Drucke steht, welcher gleich der Spannkraft des Wasserdampfes bei der Temperatur des Wassers ist. Sehr angenähert kann man für vorstehendes Integral auch:

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p \,.\, dT}{T}$$

schreiben. Für die Verdampfung des Wassers ist:

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{r_1}{T_1};$$

die Expansion endlich findet ohne Wärmeaufnahme oder -Abgabe statt. Der Werth des Integrals:

$$\int \frac{dQ}{T}$$

---

[1]) Ueber die Bedeutung von μ sehe man S. 615.

für die Compressionsperiode ist:

$$-\frac{x \,.\, r_2}{T_2}.$$

Demnach schreibt sich die Gleichung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in diesem Falle folgendermaassen:

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p \,.\, d\,T}{T} + \frac{r_1}{T_1} - \frac{x \,.\, r_2}{T_2} = 0,$$

oder auch einfacher, da man im vorliegenden Falle C_p als constant ansehen kann [1]):

$$C_p \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} - \frac{x \,.\, r_2}{T_2} = 0 \;.\;.\;.\;.\;.\;. \quad 3)$$

Hieraus ergiebt sich:

$$x \,.\, r_2 = T_2 \,.\left(\frac{r_1}{T_1} + C_p \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2}\right).$$

Setzt man dies in die Gleichung 2) ein, so entsteht:

$$Q'' = C_p \,.\, (T_1 - T_2) + r_1 - T_2 \,.\left(\frac{r_1}{T_1} + C_p \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2}\right),$$

oder:

$$Q'' = r_1 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1} + C_p \,.\left(T_1 - T_2 - T_2 \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2}\right) \quad . \;4)$$

Demnach ist der Verwandlungscoefficient $\mathfrak{W}$ des Kreisprocesses einer Dampfmaschine mit vollständiger Expansion:

$$\mathfrak{W} = \frac{Q''}{Q'} = \frac{r_1 \,.\, \frac{T_1 - T_2}{T} + C_p \,.\left(T_1 - T_2 - T_2 \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2}\right)}{r_1 + C_p \,.\, (T_1 - T_2)} \quad 5)$$

Berechnen wir diesen Ausdruck 5) für eine Maschine, in welcher der Druck 10 Atmosphären beträgt, so fordert dies, dass die Temperatur im Kessel 180,3 Grade betrage; nehmen wir an, dass die Temperatur des Condensators gleich Null Grad sei, so ist:

$$T_1 = 454{,}3, \qquad T_2 = 274$$
$$r_1 = 478{,}839, \qquad C_p = 1{,}023,$$

und wir finden:

$$\mathfrak{W} = \frac{Q''}{Q'} = 0{,}351.$$

Wäre der Kreisprocess, den der Dampf in der Maschine durchläuft,

---

[1]) Diese Gleichung ist zuerst von Clausius entwickelt worden in der Abhandlung V, Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine. Pogg. Ann. Bd. 97, S. 441 und 513. Abhandlungen Bd. I, S. 155 bis 241.

ein Carnot'scher Kreisprocess gewesen, so würde der Verwandlungscoefficient (man sehe III, D, 7, Gl. 15), S. 326):

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0,397$$

gewesen sein. Demnach veranlasst die unvermeidliche Unvollkommenheit des durchlaufenen Kreisprocesses einen Verlust von ungefähr $^1/_8$ der Wärme, die wir überhaupt in Arbeit umzusetzen im Stande gewesen wären.

Wiederholen wir jedoch die Rechnung für einen Fall, welcher den in der Praxis vorkommenden Bedingungen näher steht. Wir nehmen an, dass der Druck im Kessel 4,7 Atmosphären betrage, d. h., wir setzen $t_1 = 150^0$, demnach $T_1 = 424^0$ und $t_2 = 50^0$, also $T_2 = 324^0$, so ergiebt die Formel 5) $\mathfrak{W} = 0,218$, während der Verwandlungscoefficient W einer Maschine, welche innerhalb derselben Temperaturgrenzen nach einem Carnot'schen Kreisprocesse arbeitet, $W = 0,236$ ist. Die Differenz zwischen einer Dampfmaschine und einer nach einem Carnot'schen Kreisprocesse arbeitenden Maschine ist in diesem Falle etwas geringer als vorher.

Der Verwandlungscoefficient einer Dampfmaschine nähert sich um so mehr dem Maximalwerthe $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, je geringer die Differenz zwischen den Temperaturgrenzen T_1 und T_2 ist, je kleiner also der Verwandlungscoefficient selbst wird.

Dies lässt sich z. B. auf folgende Weise zeigen:

Der Ausdruck:

$$C_p \cdot \left(T_1 - T_2 - T_2 \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2}\right),$$

welcher in Q'', also im Zähler des Ausdruckes für den Wirkungsgrad auftritt, kann auch in den Formen:

$$C_p \,.\, \left(T_1 - T_2 + T_2 \,.\, lognat \frac{T_2}{T_1}\right)$$

oder:

$$C_p \,.\, \left(T_1 - T_2 + T_2 \,.\, lognat \left[1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}\right]\right)$$

geschrieben werden.

Wenn man den Logarithmus in die bekannte Reihe entwickelt, erhält man:

$$C_p \,.\, \left(T_1 - T_2 + T_2 \,.\, \left\{- \frac{T_1 - T_2}{T_1} - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right)^2 + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right)^3 - + \ldots\right\}\right).$$

Ist nun $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ eine so kleine Grösse, dass man in der Reihen-

entwickelung des Logarithmus bei dem ersten Gliede stehen bleiben kann, so ergiebt sich:

$$C_p \cdot \left(T_1 - T_2 - T_2 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}\right).$$

Dies giebt ausgerechnet:

$$C_p \cdot \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1}.$$

Demnach ist:

$$Q'' = r_1 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1} + C_p \cdot \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1}$$

und der Verwandlungscoefficient $\mathfrak{W}$:

$$\mathfrak{W} = \frac{Q''}{Q'} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = W.$$

Dies ist demnach die Grenze, welcher der Werth des Verwandlungscoefficienten zustrebt, wenn man die Temperaturdifferenz immer geringer werden lässt.

3. Der Verwandlungscoefficient einer Dampfmaschine mit unvollständiger Expansion.

Die Unvollkommenheit ihres Kreisprocesses ist jedoch nicht der einzige Mangel der Dampfmaschine. Es ist nämlich in der Praxis nicht möglich, mit vollständiger Expansion des Dampfes zu arbeiten, wie wir es bei unseren obigen Betrachtungen vorausgesetzt haben. Daraus ergeben sich neue Wärmeverluste. Diese Unmöglichkeit erkennt man sofort, wenn man die Tafel (S. 679) betrachtet, in welcher wir die Volumina des Gemisches von Wasser und Dampf bei vollkommener Expansion nach einer adiabatischen Curve dargestellt haben.

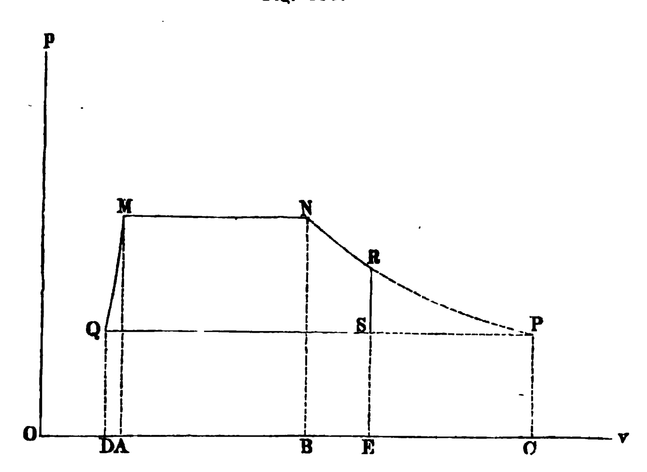
Wenn sich gesättigter Dampf so weit ausdehnt, dass seine Temperatur von 150 Grad auf 50 Grad fällt, so beansprucht er ein Volumen, welches 25,7mal so gross ist als das, welches er anfänglich einnahm. Demnach müsste man, um vollständige Expansion herbeizuführen, dem Cylinder eine Länge geben, die man in der Praxis unmöglich zulassen kann [1]). Das Dampfvolumen nach der Expansion übersteigt gewöhnlich kaum das Vierfache des Anfangvolumens, und hierdurch wird, wenn man von 150 Grad ausgeht, als Endtemperatur 100 Grad bedingt. Nur ganz selten lässt man das Volumen sich verzehnfachen, dann würde die Temperatur t_2 bis auf ungefähr 75° herabgehen.

---

[1]) Um wenigstens möglichst weit mit der Expansion gehen zu können, bedient man sich der Maschinen mit zwei Cylindern. Die Expansion des Dampfes beginnt dann in einem kleineren Cylinder und wird in einem grösseren fortgesetzt.

Demnach wird man es in allen praktischen Fällen mit einer unvollständigen Expansion zu thun haben. Hieraus folgt, dass die Expansion bei einer Temperatur T' aufhört, welche höher als die Temperatur T_2 des Condensators ist. Das Gemisch von Flüssigkeit und Dampf, dessen Zustand bei der Temperatur T' durch den Punkt R (man sehe Fig. 115) dargestellt wird, erleidet einen plötzlichen Wärmefall. Das Gemisch geht

Fig. 115.



von der Temperatur T' auf T_2 über, während es sein Volumen OE bewahrt. Der Vorgang, welcher wirklich in der Maschine stattfindet, wird demnach durch den Kreisprocess $QMNRSQ$ dargestellt, und dieser Kreisprocess ist nicht mehr umkehrbar, denn es ist nicht möglich, durch eine Druckzunahme Wasser von T_2 Grad in Dampf von T' Grad zu verwandeln.

Wir wollen nunmehr den Verwandlungscoefficienten einer Maschine bestimmen, welche nach dem Kreisprocesse der Figur 115 arbeitet.

Der Gesammtwärmeaufwand ist wie vorhin:

$$Q' = C_p \,.\, (T_1 - T_2) + r_1,$$

dagegen ist der Wärmeverlust diesmal beträchtlicher.

Die Wärmemenge $\mathfrak{Q}$, welche der Dampf von R bis S abgeben würde, wenn wir es mit einem umkehrbaren Processe RPS zu thun hätten, wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$J \,.\, \mathfrak{Q} = U' - U'' - \text{Fl.}\,(RPS),$$

wenn U' die innere Energie des Dampfes in R und U'' die innere Energie in S bedeutet. Bei dem nicht umkehrbaren Kreisprocesse, um den es sich hier handelt, durchläuft der darstellende Punkt aber nicht die Linie RPS, sondern fällt direct von R nach S ab. Dann wird beim Uebergange des Punktes von R nach S keine Arbeit geleistet, und die längs

der verticalen Linie RS abgegebene Wärmemenge $\mathfrak{Q}'$ wird durch die Gleichung:

$$J \,.\, \mathfrak{Q}' = U' - U'' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 6)$$

bestimmt. Die Menge Q'' der in Arbeit verwandelten Wärme wird um die Wärmemenge vermindert, welche der Arbeit entspricht, die durch die Fläche RPS dargestellt wird, also um $\frac{\text{Fl. }(RPS)}{J}$.

Die früher (V, E, 2, S. 679) gegebene Tafel gestattet die Rechnung in jedem gegebenen Falle auszuführen.

Wir nehmen z. B. an, die Maschine arbeite mit unvollkommener Expansion von 150° bis 100°, das Wasser des Condensators besitze jedoch noch immer eine Temperatur von 50°. Alsdann vermindert sich der Verwandlungscoefficient, welcher bei vollkommener Expansion 0,218 betrug, auf 0,166. Hirn fand bei seinen mehrfach erwähnten Versuchen für ähnliche Verhältnisse den Verwandlungscoefficienten gleich $^1/_7$, was nicht sehr bedeutend von der theoretisch gefundenen Zahl abweicht. Hätten wir angenommen, dass die unvollkommene Expansion fortgesetzt worden wäre, bis die Temperatur des Dampfes von 150 bis auf 75° gesunken wäre, und dass die Temperatur des Condensators 50° betragen hätte, so würde der Verwandlungscoefficient 0,205, also ungefähr $^1/_5$ gewesen sein.

Es braucht wohl kaum hinzugefügt zu werden, dass man in Wirklichkeit, in Folge von allerhand unvermeidlichen Störungen, nur eine erheblich niedrigere Kraftleistung zu erzielen im Stande ist, als die ist, welche man herausrechnet, wenn man eine vollkommene Maschine ihrer Art voraussetzt.

4. Ueber die Bedeutung des Watt'schen Dampfmantels.

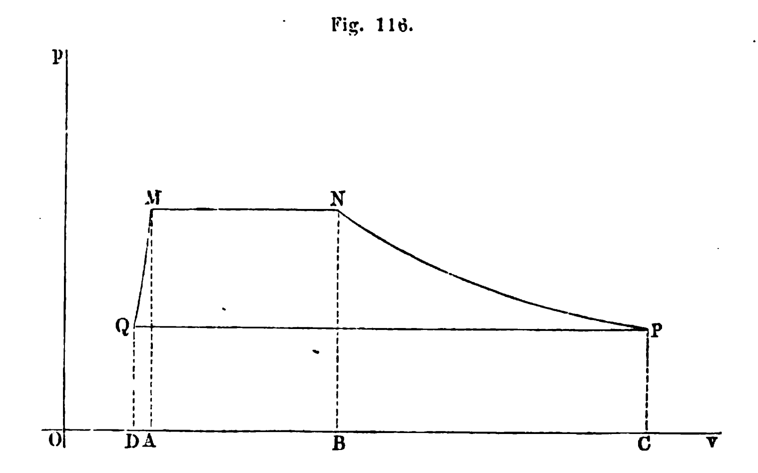
Die theilweise Condensation, welche bei der Expansion stattfindet, hat erhebliche praktische Nachtheile im Gefolge. In dem Cylinder der Maschine sammelt sich Wasser, hierdurch wird der Weg des Kolbens vermindert; ausserdem hat man im Cylinder anstatt trockenen Dampfes, der ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, ein Gemisch von Wasser und Dampf, welches die Wärme viel besser leitet; hierdurch werden die Wärmeverluste durch Mittheilung von Wärme an äussere Körper beträchtlich vermehrt.

Von Watt ist eine Einrichtung eingeführt worden, welche diese Uebelstände vermeidet, indem durch dieselbe die Condensation während der Expansion des Dampfes verhindert wird. Der Dampfmantel, mit dem der berühmte Techniker den Cylinder seiner Maschine umgab, ist fast nur aus Gewohnheit bei den heutigen Maschinen beibehalten worden: man sah in demselben lediglich ein Hülfsmittel, um der Abkühlung des

Cylinders entgegenzuwirken, und verschiedene Constructeure glaubten mit Recht, dass derselbe Zweck auch dadurch zu erreichen sei, dass man den Cylinder mit einem schlecht wärmeleitenden Körper, z. B. mit Holz, umgiebt. Der Dampf jedoch, welcher bei Watt's Einrichtung den Cylinder vollständig umgiebt, wirkt nicht bloss als isolirende Hülle, er ist vielmehr als eine Wärmequelle anzusehen, welche verhindert, dass ein erheblicher Niederschlag des Dampfes während der Expansion stattfinden kann. Die Untersuchungen Rankine's haben ausserdem gezeigt, dass der Dampf des Dampfmantels nur die nöthige Wärmemenge liefert, um den Dampf im Cylinder im Sättigungszustande zu erhalten. Wenn der Dampf im Cylinder trocken geworden ist, so leitet er die Wärme sehr schlecht und kann sich mit seiner Umgebung nicht mehr in Temperaturgleichgewicht setzen.

Wir wollen jetzt an der Hand der Rechnung die Wirkung des Dampfmantels untersuchen, und betrachten zu dem Zwecke eine Maschine mit vollständiger Expansion, in welcher der Dampf während der ganzen Expansionsperiode in gesättigtem Zustande erhalten bleibt. Unter diesen Voraussetzungen ist der Kreisprocess ebenfalls umkehrbar und unterscheidet sich von dem früher in Figur 114 betrachteten lediglich durch die Gestalt der Curve *NP*. Diese Curve verlängert sich, so dass in dem

Fig. 116.



jetzt zu betrachtenden Falle (Fig. 116) denselben Abscissen grössere Ordinaten entsprechen, als bei den gewöhnlichen Maschinen, die wir früher (Seite 717) untersucht haben. Die Wärmemenge q', welche in der neuen Maschine der Gewichtseinheit Wasser mitgetheilt wird, ist:

$$q' = C_p \,.\, (T_1 - T_2) + r_1 + \int_{T_1}^{T_2} m \,.\, dT \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 7)$$

Die an den Condensator abgegebene und demnach für die Thätigkeit der Maschine vollkommen verlorene Wärmemenge ist r_2; demnach ist die in Arbeit umgesetzte Wärmemenge q'':

$$q'' = C_p \, . \, (T_1 - T_2) + r_1 - r_2 + \int_{T_1}^{T_2} m \, . \, dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

Der letzte Ausdruck kann jedoch beträchtlich vereinfacht werden:

Wir erhielten bekanntlich durch Vereinigung der beiden Gleichungen, welche wir durch die Anwendung des ersten und des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf die Verdampfungserscheinungen abgeleitet haben, eine dritte Gleichung (V, B, 13, Gl. 29), S. 615), welche lautet:

$$\frac{\partial r}{\partial T} + \mu - m = \frac{r}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9)$$

Die beiden ersten Glieder der linken Seite können bekanntlich als der partielle Differentialquotient der totalen Verdampfungswärme λ nach der absoluten Temperatur angesehen werden; es ist bekanntlich:

$$\lambda = r + \int_{274}^{T} c_p \, . \, dT,$$

so dass man Gleichung 9) auch schreiben kann:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} - m = \frac{r}{T}.$$

Demnach ist:

$$m = \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{r}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

Hieraus folgt, dass:

$$q'' = C_p \, . \, (T_1 - T_2) + r_1 - r_2 + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{r}{T}\right) . \, dT$$

ist. Wenn man jedoch berücksichtigt, dass:

$$C_p \, . \, (T_1 - T_2) + r_1 - r_2 = \lambda_1 - \lambda_2$$

sein muss, und die Integration des ersten Theiles der unter dem Integralzeichen stehenden algebraischen Summe ausführt, so erhält man:

$$q'' = \lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_2 - \lambda_1 + \int_{T_2}^{T_1} \frac{r}{T} \cdot dT,$$

oder:

$$q'' = \int_{T_2}^{T_1} \frac{r}{T} \cdot dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11)$$

Dies ist aber ein sehr einfacher Ausdruck, zu dem man bloss noch r_2 hinzuzufügen braucht, um die gesammte Wärmeausgabe q' zu erhalten:

$$q' = r_2 + \int_{T_2}^{T_1} \frac{r}{T} \cdot dT \quad \ldots \ldots \ldots \quad 12)$$

Führt man hier wiederum die Rechnung für eine Maschine aus, welche zwischen 150 und 50 Grad bei vollkommener Expansion arbeitet, so findet man bei Anwendung des Dampfmantels für den Verwandlungscoefficienten $\mathfrak{W} = 0{,}177$, während sich für eine Maschine ohne Dampfmantel unter den hier vorausgesetzten Bedingungen $\mathfrak{W} = 0{,}218$ und bei theilweiser Expansion bis 100 Grad $\mathfrak{W} = 0{,}166$ ergeben hat. Dieses Ergebniss scheint allerdings sehr schlecht damit übereinzustimmen, dass die Praktiker behaupten, die Anwendung des Dampfmantels gewähre erhebliche Vorzüge [1]). Dieses Ergebniss liess sich jedoch vorhersehen, da wir es hier mit einem beträchtlich grösseren Wärmeaufwande zu thun haben. Wir wollen jedoch die Frage noch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten, wir wollen die absolute Wärmemenge untersuchen, welche in Arbeit umgesetzt worden ist.

Man findet, dass in einer gewöhnlichen Maschine 132 Wärmeeinheiten in Arbeit umgesetzt werden; dies also würde die disponibele Arbeit einer Maschine sein, wenn es möglich wäre, alle störenden Ursachen zu beseitigen. Mit einem Dampfmantel beträgt jedoch die Anzahl umgesetzter Wärmeeinheiten 145, und diese Grösse ist um ungefähr ein Zehntel höher als die vorige. Ausserdem hat man den Vortheil, dass man die störende Condensation von Flüssigkeit im Cylinder beseitigt und höchstens ganz unmerkliche Wärmeverluste durch Wärmeabgabe nach aussen erleidet. Bei allen Maschinen, in denen der Dampf um mehr als das Drei- oder Vierfache seines ursprünglichen Volumens expandirt wird, ist es daher vortheilhaft befunden worden, den Cylinder mit einem Dampfmantel zu umgeben. Die Condensation, welche bei Maschinen ohne eine solche Vorrichtung im Cylinder stattfindet, tritt dann im Dampfmantel ein, und dort übt das gebildete Wasser keinen störenden Einfluss aus, sondern fliesst einfach in den Kessel zurück. Selbstverständlich wird wegen der schlechten Leitungsfähigkeit trockenen Dampfes nicht die Bildung jeden Niederschlages im Cylinder vollkommen vermieden werden; dieses ist aber auch nicht einmal wünschenswerth, da eine geringe Menge Flüssigkeit vortheilhaft ist, um die Kolbenwandungen schlüpfrig zu erhalten und dieselben doch gleichzeitig dicht an die Cylinderwandungen anschliessend zu machen. Man kann übrigens den Dampfmantel auch durch einen Heissluftmantel ersetzen, indem man anstatt frischen Dampfes aus dem

---

[1]) Hirn hat gezeigt, dass die Anwendung eines Dampfmantels eine Ersparniss von mehr als 20 Proc. des von der Maschine consumirten Dampfes herbeiführt. Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, Nr. 133.

Kessel abziehende Feuerungsgase um den Cylinder herumführt. Auf diese Weise wird noch ein Theil der in den Feuerungsgasen vollkommen unbenutzt abziehenden Wärme nutzbar gemacht, der sonst für den Gang der Maschine verloren wäre. Meist wird jedoch bei solchem Verfahren der Dampf in überhitzten verwandelt und man läuft wohl auch Gefahr, die Lederumhüllungen des Kolbens durch die Hitze zu verderben. Es soll dieses Verfahren jedoch bei manchen Locomotiven [1]) Anwendung finden.

Die verschiedenen Werthe des Verwandlungscoefficienten, welche wir bei den verschiedenen Anordnungen der Dampfmaschinen kennen gelernt haben, geben Veranlassung, zu untersuchen, auf welche Weise man im Stande sein würde, diesen Coefficienten zu vergrössern. Die Theorie hat uns gelehrt, dass in allen Fällen der Maximalwerth des Verwandlungscoefficienten gleich $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ist. Hierdurch sind zwei Wege angedeutet, auf welchen man zu Vervollkommnungen gelangen könnte, entweder durch Erniedrigung der unteren Temperatur T_2 oder durch Erhöhung der höchsten Temperatur T_1.

5. Maschinen mit zwei Flüssigkeiten.

Den ersten Weg hat man bei der Maschine mit zwei Flüssigkeiten einzuschlagen versucht. Bei diesen Maschinen dient der Dampf, welcher dem Cylinder entströmt und in den Condensator gelangt, dazu, durch die Wärme, welche er bei seiner Condensation abgiebt, eine auf ihrem Siedepunkt befindliche leichter flüchtige Flüssigkeit zu verdampfen. Der Dampf dieser zweiten Flüssigkeit setzt eine andere Maschine in Thätigkeit, welche ebenfalls Arbeit zu leisten im Stande ist.

Der Condensator dieser zweiten Maschine kann nun eine beträchtlich niedrigere Temperatur haben als derjenige der ersten.

Als Beispiel wollen wir eine Dampfmaschine wählen, welche mit Dampf gespeist wird, dessen Temperatur 150 Grad beträgt und bei welcher die Temperatur des Condensators gleich 75 Grad ist. Dieser Condensator soll aus einer Kühlschlange bestehen, welche mit Aether umgeben ist; der Aether wird alsdann verdampfen, sein Dampf besitzt bei dieser Temperatur eine Spannung von ungefähr 4 Atmosphären. Dieser Dampf gehe in den Cylinder der zweiten Maschine, deren Condensator eine Temperatur von nur 10 Grad besitzt. Die niedrigste Temperatur des gesammten Processes wird somit um weitere 65 Grad erniedrigt, denn als T_2 tritt diesmal die Temperatur des zweiten Condensators, also

---

[1]) Rankine, A Manual of the steam engine and other prime movers, 1859, S. 396.

10 Grad auf. Man könnte auf diese Weise auch noch die Expansion bis auf ihre Grenze treiben und erhielte somit, was sehr vortheilhaft wäre, einen umkehrbaren Kreisprocess. Es ist ja in der That, wie wir schon früher bemerkt haben, möglich, die Expansion 150 Grad warmen, gesättigten Dampfes fortzusetzen, bis dessen Temperatur auf 75 Grad gesunken ist; man wäre somit im Stande, auf diese Weise die grösste Unvollkommenheit der Dampfmaschine zu vermeiden, nämlich den Wärmeverlust, welcher von einer unvollkommenen Expansion herrührt.

Bis zum heutigen Tage sind die praktischen Vorzüge und Nachtheile der Maschinen mit zwei Flüssigkeiten noch nicht genügend untersucht worden; in der Technik haben dieselben bis jetzt wohl noch kaum nennenswerthe Anwendung gefunden.

Jedenfalls stehen mit dem Gedanken, T_2 zu erniedrigen, auch die vielfachen Versuche in Beziehung, die man in neuester Zeit macht, anstatt Wasserdampf die Kohlensäure als Substanz zu verwenden, welche in der Maschine thätig ist. Wenn man ein Verfahren ausfindig machen könnte, flüssige Kohlensäure auf sehr billige Weise herzustellen, so halten wir es nicht für unmöglich, dass in einzelnen Zweigen der Technik die Kohlensäure den Wasserdampf verdrängen könnte [1]). Jedenfalls ist zu constatiren, dass die praktischen Techniker der Ansicht sind, dass die Dampfmaschine wesentlicher Vervollkommnungen überhaupt nicht mehr fähig sei.

6. Maschinen mit überhitztem Dampfe.

Eine zweite Art die Dampfmaschinen zu vervollkommnen besteht darin, dass man die Temperatur T_1 erhöht. Aus nahe liegenden Gründen kann man die Temperatur eines Dampfkessels nicht wesentlich über die von uns angenommene höchste Temperatur von 180 Grad erhöhen, da diese Temperatur bereits einer Dampfspannung von nahezu 10 Atmosphären entspricht. Es muss dies wohl als die Grenze angesehen werden, die man in der Praxis nicht übersteigen darf. Wenn man jedoch den Dampf, welcher dem Kessel entströmt, überhitzt, während man ihn nöthigt, sich unter constantem Drucke auszudehnen, so kann man die Temperatur T_1 erhöhen und so den Verwandlungscoefficienten $\mathfrak{W}$ vergrössern, ohne die Festigkeit der Maschinentheile zu gefährden.

Die Figur 117 (a. f. S.) stellt die Reihe von Zustandsänderungen dar, welche in diesem Falle durchlaufen wird. Das Wasser wird bei T_2 Grad dem Condensator entnommen und bis auf T_1 Grad längs QM erhitzt, dann

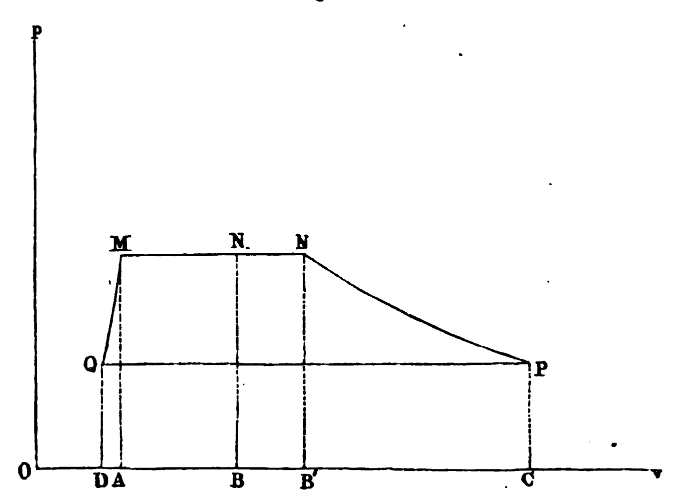
---

1) Die Firma Beins glaubt schon jetzt dieses Problem gelöst zu haben; dieselbe empfiehlt flüssige Kohlensäure zu sehr billigem Preise. Jedenfalls handelt es sich hier um eine Aufgabe, welche den modernen Erfindern mehr Aussicht auf Erfolg verspricht, als manches andere Feld, welches von denselben mit Vorliebe angebaut wird.

wird es von M bis N in gesättigten Dampf von T_1 Grad verwandelt hierauf wird der Dampf durch einen Canal geführt, welchen die Feuerungsgase umströmen, und wird hierdurch von T_1 auf T_1' Grade überhitzt



Fig. 117.



In Folge der Verschiebung des Kolbens bleibt hierbei der Druck constant, der den Zustand des Dampfes darstellende Punkt bewegt sich längs NN'. Hierauf expandirt sich der Dampf noch; wir wollen annehmen, dass die Expansion längs $N'P$ so weit fortgesetzt werden könne, bis die im Condensator herrschende Spannkraft $f_2 = \overline{DQ} = \overline{CP}$ erreicht wird. Alsdann können zwei Fälle stattfinden; entweder ist der Dampf nach der Expansion noch überhitzt und dann ist seine Temperatur T'_2 grösser als T_2, oder es hat bereits eine theilweise Condensation stattgefunden und T'_2 ist gleich T_2.

Der dritte Fall, welcher denkbar wäre, dass nämlich T'_2 kleiner als T_2 wäre, braucht nicht untersucht zu werden, da die Dampfspannung f_2 nicht bei einer niedrigeren Temperatur als bei T_2 stattfinden kann.

Wir wollen zunächst den ersten und allgemeinen Fall untersuchen, dass:

$$T'_2 > T_2$$

sei.

Die gesammte der Gewichtseinheit Dampf mitgetheilte Wärmemenge q' ist gleich:

$$q' = C_p \,.\, (T_1 - T_2) + r_1 + c_p' \,.\, (T'_1 - T_1), \quad . \; . \; . \quad 13)$$

wobei c_p' die specifische Wärme des überhitzten Dampfes bei constantem Drucke bedeutet. Wird nun der Dampf durch einen Kolben zusammengedrückt, der einen Druck ausübt, der nur unendlich wenig höher ist

als f_2, und entzieht ihm ein äusserer Körper, ein Abkühlungsapparat, die während dieser Compression ausgestossene Wärme, so giebt, während die Temperatur von T'_2 auf T_2 sinkt, der Dampf die Wärmemenge $c'_p \,.\, (T_2' - T_2)$ an diesen abkühlend wirkenden Körper ab. Wenn alsdann die Temperatur T_2 erreicht ist, führt man den Dampf in den Condensator, dessen Temperatur T_2 Grad beträgt, zurück; hierbei wird von der Gewichtseinheit Dampf die Wärmemenge r_2 an den Condensator abgegeben. Demnach ist die gesammte abgegebene Wärmemenge $\mathfrak{q}''$:

$$\mathfrak{q}'' = c'_p \,.\, (T'_2 - T_2) + r_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

Wir wollen nun noch den zweiten Hauptsatz auf den ganzen Kreisprocess anwenden. Zufolge der diesen Satz darstellenden Gleichung II):

$$\int \frac{d\,Q}{T} = 0$$

können wir folgende Formel aufstellen:

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p \,.\, d\,T}{T} + \frac{r_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T'_1} \frac{c'_p \,.\, d\,T}{T} - \int_{T_2}^{T'_2} \frac{c'_p \,.\, d\,T}{T} - \frac{r_2}{T_2} = 0.$$

Wenn man nun voraussetzt, dass die specifischen Wärmen bei constantem Drucke sowohl für die Flüssigkeit als für den Dampf als Constante angesehen werden können, so erhält man sofort durch Integration:

$$C_p \,.\, lognat\, \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} + c'_p \,.\, lognat \cdot \frac{T'_1}{T_1} - c'_p \,.\, lognat \cdot \frac{T'_2}{T_2} - \frac{r_2}{T_2} = 0.$$

Hieraus findet man:

$$lognat\, \frac{T'_2}{T_2} = \frac{1}{c'_p} \cdot \left(C_p \,.\, lognat\, \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} + c'_p \,.\, lognat\, \frac{T'_1}{T_1} - \frac{r_2}{T_2} \right).$$

Wenn nun unsere Annahme, dass $T'_2 > T_2$ sei, richtig ist, so muss dieser Logarithmus auf der linken Seite der Gleichung eine positive Grösse sein. Dies kann aber, da c'_p positiv ist[1]), nur dann stattfinden, wenn:

$$C_p \,.\, lognat\, \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} + c'_p \,.\, lognat\, \frac{T'_1}{T_1} > \frac{r_2}{T_2} \quad . \quad . \quad . \quad 15)$$

ist.

Ehe wir die Möglichkeit dieser Annahme prüfen, wollen wir den zweiten Fall untersuchen, dass nämlich:

$$T'_2 = T_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 16)$$

ist. Dann muss die Expansion von einer theilweisen Condensation begleitet sein, so dass von der Gewichtseinheit ursprünglich gebil-

---

[1]) Nach Regnault's Versuchen ist c'_p unabhängig von der Temperatur und für Wasserdampf nahezu gleich 0,48.

deten Dampfes nunmehr nur noch das Gewicht x als Dampf in den Condensator gelangt. Dann ist die an den Condensator abgegebene Wärme nur noch:

$$x \,.\, r_2.$$

Der Wärmeaufwand bleibt im Uebrigen derselbe wie vorher.

Wenden wir auch hier den zweiten Hauptsatz:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

an, so erhalten wir, wenn wir die Integration unter derselben Voraussetzung wie vorhin ausführen:

$$C_p \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} + c'_p \,.\, lognat \frac{T'_1}{T_1} - \frac{x \,.\, r_2}{T_2} = 0.$$

Aus dieser Gleichung bestimmt sich x und zwar:

$$x = \frac{C_p \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} + c'_p \,.\, lognat \frac{T'_1}{T_1}}{\frac{r_2}{T'_2}} \quad . \; . \; . \; . \; 17)$$

Nun muss aber x kleiner als 1 sein, da es nur ein Theil der Gewichtseinheit, welche wir betrachten, ist, welche noch als Dampf in den Condensator gelangt; hieraus folgt, wenn $T'_2 = T_2$ sein soll, so muss:

$$C_p \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} + c'_p \,.\, lognat \frac{T'_1}{T_1} < \frac{r_2}{T_2} \quad . \; . \; . \; . \; 18)$$

sein.

Stellt man diese Ungleichung 18) mit 15) zusammen, welche wir weiter oben gefunden haben, so sieht man, dass, wenn die eine der beiden Annahmen zulässig ist, die andere falsch sein muss und umgekehrt. Demnach muss Art und Grösse der Erscheinung vollkommen bestimmt sein, und ein Paar der Gleichungen, welches wir als Anwendungen des ersten und zweiten Hauptsatzes erhalten haben, muss die Theorie der Expansion überhitzten Wasserdampfes vollkommen erschöpfen.

Wir wollen ein numerisches Beispiel untersuchen. Eine Maschine, deren Kessel eine Temperatur von 150 Grad besitzt, und deren Condensator 50 Grad warm ist, soll mit einer Vorrichtung versehen sein, welche gestattet, den Dampf bis auf 300 Grad zu überhitzen. Berechnen wir die beiden Ausdrücke, durch deren Grössenverhältniss der Zustand des Dampfes nach der Expansion bestimmt wird, so erhält man:

$$C_p \,.\, lognat \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} + c'_p \,.\, lognat \frac{T'_1}{T_1} = 1{,}603 \text{ und } \frac{r_2}{T_2} = 2{,}078.$$

Hieraus ergiebt sich, dass nur die letzte Ungleichung 18) und die ihr zu Grunde liegende Voraussetzung 16):

$$T'_2 = T_2$$

richtig sein kann. Ein Theil des Dampfes wird demnach während der Expansion condensirt. Man findet nach 17):

$$x = 0{,}771.$$

Alsdann kann man auch $x \,.\, r_2$ berechnen und diese Grösse mit der gesammten dem Dampfe zugeführten Wärmemenge vergleichen. Dann findet man, dass der Verwandlungscoefficient der betrachteten Dampfmaschine mit überhitztem Dampfe $\mathfrak{W} = 0{,}232$ ist. Der Verwandlungscoefficient einer gewöhnlichen Maschine, welche bei vollkommener Expansion mit gesättigtem Dampfe arbeitete, war 0,218, es scheint also, als ob der erzielte Gewinn nicht sehr erheblich wäre. Berücksichtigt man jedoch, dass die Ueberhitzung ohne neuen Aufwand an Brennmaterial durch die abziehenden gasförmigen Verbrennungsproducte der Feuerungsstätte geschieht, so wird man den wesentlichen Vorzug einsehen. Vergleicht man die Wärmemenge, welche in beiden Maschinen ein Kilogramm Dampf in Arbeit umsetzt, so sind dies bei einer Maschine mit gesättigtem Dampfe 132 und bei einer Maschine, welche mit überhitztem Dampfe arbeitet, 156,5 Wärmeeinheiten. Man sieht, dass der Vortheil beträchtlich ist, die disponibele Arbeit wächst beinahe um ein Fünftel.

7. Gasmaschinen, welche mit überhitztem Dampfe arbeiten.

Noch vortheilhafter würde es sein, wenn man in einer Heissluftmaschine anstatt der erhitzten Luft überhitzte Wasserdämpfe verwendete. Der einzige Nachtheil, den dies mit sich führen würde, wäre, dass man alsdann die Temperatur nicht unter 100 Grad sinken lassen könnte. Dafür aber kann man die Temperatur T_1 sehr hoch steigen lassen, ohne dass, wie bei Verwendung erhitzter Luft, die Metalltheile der Maschine durch Oxydation angegriffen und rasch zerstört werden. Auch verhält sich überhitzter Wasserdampf sehr nahe wie ein Gas, man kann demnach seine Temperatur beträchtlich erhöhen, ohne dadurch auch den Druck unmässig zu vergrössern. Die Temperatur eines vollkommenen Gases muss bekanntlich um nicht weniger als 274 Grad erhöht werden, wenn der Druck um eine Atmosphäre erhöht werden soll. Nun wächst allerdings in der Nähe des Sättigungspunktes der Druck des Wasserdampfes bei constantem Volumen viel rascher mit der Temperatur als der Druck eines unter gleichen Verhältnissen befindlichen Gases. Dieser Unterschied vermindert sich jedoch um so mehr, je mehr die Temperatur steigt und der Wasserdampf sich von seinem Sättigungszustande entfernt. Man kann also recht gute Resultate erwarten, wenn man überhitzten Wasserdampf dazu verwendet, eine Heissluftmaschine in Thätigkeit zu setzen.

Es sind bis jetzt wenig Versuche dieser Art gemacht worden; erwähnenswerth sind nur die von William Siemens, derselbe hat eine Dampfmaschine construirt, die wie eine Gasmaschine arbeitet [1]; es scheint, als hätte man mit derselben Vortheile erlangt, welche denen, welche die Theorie voraussagt, entsprechen.

[1] Rankine, A manual of the steam engine and other prime movers, London 1859, S. 439.

VI.

ANDERE ART DER ANWENDUNG DER BEIDEN HAUPTSÄTZE.

A. Untersuchungen über die innere Energie eines Körpers.

1. Methode von Kirchhoff.

Von W. Thomson [1]) und Kirchhoff [2]) sind noch eine Anzahl allgemeiner Resultate aus den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet worden, welche im Vorstehenden nicht mit aufgenommen worden sind. Es wird sich aus denselben eine neue Methode für die Behandlung der Aufgaben der mechanischen Wärmetheorie ergeben und ausserdem werden sich eine Anzahl experimentell gefundener Thatsachen hiernach aus der Theorie begreifen lassen. Wir schlagen den von Kirchhoff angegebenen Weg ein, da dieser den Vorzug besitzt, auf sehr verschiedenartige Fälle anwendbar zu sein.

Die Methoden gewinnen ungemein an Allgemeinheit, wenn man anstatt, wie dies bisher meist geschehen war, das Volumen der Gewichtseinheit und die Temperatur als unabhängige Variabeln zu wählen, die absolute Temperatur T als eine dieser Variabeln zwar beibehält, an Stelle der anderen aber eine beliebige Variable x wählt, welche das specifische Volumen, der Druck, der Leitungscoefficient, Brechungsexponent oder sonst eine für den Zustand des Körpers charakteristische Grösse sein kann. Eine unendlich kleine Zustandsänderung des Körpers, welche

---

[1]) Thomson, On the quantities of mechanical energy contained in a fluid in different states, as to temperature and density, Phil. Mag., 4. Ser., Bd. 9, S. 523.

[2]) Kirchhoff, Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben. Poggend. Ann. Bd. 103, S. 177 bis 206.

durch die gleichzeitigen Aenderungen dx und dT dieser beiden unabhängigen Variabeln charakterisirt wird, erfordert die Mittheilung einer positiven oder negativen Wärmemenge dQ, welche durch:

$$dQ = M \,.\, dx + N \,.\, dT \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

dargestellt werden kann.

Multiplicirt man diese Gleichung mit J, dem mechanischen Aequivalent der Wärme, so erhält man einen Ausdruck für die Aenderung der Gesammtenergie, welche durch die betrachtete Zustandsänderung herbeigeführt wird. Die Aenderung der gesammten Energie besteht aus der Summe der Aenderung der inneren Energie U[1]) und der Aenderung $p \,.\, dv$ der äusseren Energie L_e, man kann demnach die Gleichung aufstellen:

$$J \,.\, (M \,.\, dx + N \,.\, dT) = \frac{\partial U}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial U}{\partial T} \cdot dT + p \,.\, dv \quad \ldots \quad 2)$$

Nun ist aber:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial v}{\partial T} \cdot dT,$$

und wenn man dies einführt:

$$J \,.\, (M \,.\, dx + N \,.\, dT) = \frac{\partial U}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial U}{\partial T} \cdot dT$$
$$+ p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial v}{\partial T} \cdot dT \right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Da nun x und T zwei unabhängige Variabeln sind, so müssen beiderseitig die mit dx behafteten Glieder unter sich gleich sein, und ebenso die mit dT multiplicirten Grössen. In Folge davon lässt sich 3) in zwei Gleichungen zerlegen, nämlich in:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = J \,.\, M - p \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

und:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = J \,.\, N - p \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

Differentiirt man die erste dieser Gleichungen partiell nach T und die zweite partiell nach x und setzt die erhaltenen linken Seiten einander gleich, da bekanntlich:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \,.\, \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \,.\, \partial x}$$

ist, so erhält man:

$$J \cdot \frac{\partial M}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - p \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial x \,.\, \partial T} = J \cdot \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$$
$$- p \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial T \,.\, \partial x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

[1]) Die Grösse $W = - U$ nennt Kirchhoff Wirkungsfunction.

Die letzten Glieder auf beiden Seiten der Gleichung sind wiederum einander gleich; man erhält somit als Consequenz des ersten Hauptsatzes die Formel[1]):

$$\frac{\partial M}{\partial T} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{1}{J} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}\right) \quad \ldots \ldots \quad 7)$$

Setzen wir nun voraus, dass der betrachtete Körper einer Reihe von Zustandsänderungen unterworfen worden wäre, welche einen umkehrbaren Kreisprocess bilden, so giebt uns der zweite Hauptsatz in seiner gewöhnlichen Form:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

unmittelbar die Gleichung:

$$\int \frac{M \,.\, dx + N \,.\, dT}{T} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 8)$$

Hierin erstreckt sich die Integration auf alle Punkte des Kreisprocesses. Wir wollen zunächst untersuchen, was diese Gleichung für eine physikalische Bedeutung hat. Ziehen wir ein rechtwinkliges Axenkreuz und tragen auf demselben die Coordinaten auf, so erhalten wir (man sehe Fig. 118) eine Curve $ACBDA$, welche den Kreisprocess geometrisch darstellt. Die eingeschlossene Fläche ist bei dieser Wahl des Coordinatensystemes allerdings nicht mehr gleich der geleisteten äusseren Arbeit. Wenn wir von dem Punkte A auf dieser Curve ausgehen, um die vorstehende Integration auszuführen

Fig. 118.

T C B A D O X

und wir integriren zunächst von A über C nur bis zum Punkte B, so muss der auf diese Weise erhaltene Integralwerth gleich und von entgegengesetztem Vorzeichen als der andere sein, den man erhält, wenn man längs des anderen Theiles der Curve, längs BDA, integrirt, da das ganze Integral, ausgedehnt über die vollständige Curve, nach vorstehender Gleichung gleich Null sein soll. Dieses Resultat gilt, welche Grösse und Gestalt auch die Bogen ACB und BDA haben mögen. Hieraus

[1]) Es ist dieselbe Formel, welche schon V, A, 9, S. 501 entwickelt worden ist.

muss man schliessen, dass die Variationen des Integrales $\int \frac{M.dx + N.dT}{T}$, genommen zwischen den Grenzen x_0, T_0 und x, T, immer gleich und von entgegengesetztem Vorzeichen sind, als die Variationen, welche das Integral zwischen x, T und x_0, T_0 erleidet. Dies bedeutet, dass die Variation dieses Integrales lediglich von der Grösse der Grenzwerthe, also nur von x_0, T_0 und x, T abhängig sein kann. Nimmt man nun an, dass x_0 und T_0 constant sind, so kann der Werth des Integrals nur noch von den Grössen x und T abhängen, d. h. aber:

$$\int_{x_0,\, T_0}^{x,\, T} \frac{M.dx + N.dT}{T} = f(x, T), \quad \ldots \ldots \quad 9)$$

das Integral ist eine Function von x und T. Diese Gleichung sagt somit aus, dass der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck $\frac{M.dx + N.dT}{T}$ ein vollkommenes Differential einer Function $f(x, T)$ ist. Wenn dies aber der Fall ist, so müssen die Differentialcoefficienten der Grössen $\frac{M}{T}$ und $\frac{N}{T}$ der Gleichung:

$$\frac{\partial \frac{M}{T}}{\partial T} = \frac{\partial \frac{N}{T}}{\partial x} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 10)$$

genügen, oder es muss, wenn man die angedeutete Differentiation ausführt, da T als independente Variable von x ganz unabhängig ist:

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial M}{\partial T} - \frac{M}{T^2} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial N}{\partial x}$$

sein. Hieraus findet man:

$$M = T \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T} - \frac{\partial N}{\partial x}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 11)$$

Ersetzt man nun den in Klammern stehenden Ausdruck durch den ihm gleichen Werth, welchen wir aus dem ersten Hauptsatze in Gl. 7) erhalten haben und berücksichtigen, dass (nach Gleichung 4):

$$\frac{\partial U}{\partial x} = J \cdot M - p \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

ist, so erhält man:

$$\frac{\partial U}{\partial x} + p \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}\right),$$

oder endlich:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}\right) - p \cdot \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Nimmt man an, dass die Zustandsgleichung des betrachteten Körpers, also die Gleichung, welche zwischen v, x und T besteht, bekannt ist, so kann man rechter Hand in Bezug auf x integriren und erhält hierdurch den Werth von U bis auf eine willkührliche Function der Temperatur.

Bezeichnet man diese noch unbekannte willkührliche Function von T mit U_0, so erhält man:

$$U = U_0 + \int_{x_0}^{x} \left\{ T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \right) - p \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \right\} . dx \; . \quad 12)$$

Man kann dieser Formel eine einfache Gestalt geben, wenn man sich der beiden identischen Gleichungen:

$$\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} = \frac{T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} - p}{T^2}$$

und:

$$\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial x} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}$$

bedient.

Diese Formeln gestatten, die Gleichung 12) für $\frac{\partial U}{\partial x}$ auch in folgender Gestalt zu schreiben:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T^2 . \left(\frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} - \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial x} \right) \; . \; . \; . \; . \; . \quad 13)$$

Hiernach ist:

$$U - U_0 = T^2 . \int_{x_0}^{x} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} - \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial x} \right) . dx \; . \; . \quad 14)$$

wobei unter dem Integralzeichen T als eine Constante anzusehen ist.

U_0 stellt die innere Energie eines Körpers bei einer beliebigen Temperatur T dar, wenn man $x = x_0$ setzt; den Werth dieser Function von T bestimmt man mit Hülfe der schon früher abgeleiteten Gleichung 5):

$$\frac{\partial U}{\partial T} = J . N - p \cdot \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Setzt man in dieser Formel $x = x_0$, so erhält man, wenn man die Specialwerthe, welche dadurch entstehen, mit einem angehängten Index Null bezeichnet:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_0 = J . N_0 - \left(p \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \right)_0 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 15)$$

Um die rechte Seite dieser Gleichung integriren zu können, genügt es, den Werth von N als Function von T für den Specialwerth $x = x_0$ zu kennen; für v und p ist ja ohnehin angenommen worden, dass es für jeden Werth von x bekannte Functionen von T sind. Unter dieser Voraussetzung erhält man U_0 mit Hülfe der Formel:

$$U_0 = \int_{T_0}^{T} \left[J \,.\, N_0 - \left(p \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \right)_0 \right] . \, d\,T + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 16)$$

C ist eine willkührliche Constante, welche die Grösse der inneren Energie des Körpers darstellt, wenn die unabhängigen Variabeln die Werthe x_0 und T_0 haben. Demnach ist schliesslich:

$$U - C = \int_{T_0}^{T} \left[J \,.\, N_0 - \left(p \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \right)_0 \right] . \, d\,T$$

$$+ \, T^2 \cdot \int_{x_0}^{x} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} - \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial x} \right) . \, d\,x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

Somit wäre nun die innere Energie mit möglichster Vollständigkeit bestimmt. Es bleibt allerdings in der Formel eine willkührliche Constante, nämlich C, der man alle möglichen Werthe beilegen könnte; dies zeigt, dass es unmöglich ist, die absolute Energie eines Körpers zu bestimmen. Geht man jedoch immer von dem Zustande des Körpers aus, welcher durch die Werthe x_0 und T_0 der willkührlichen Variabeln bestimmt wird, so ist die auf diesen Zustand bezügliche relative Energie volkommen bekannt. Um diese Bestimmung der relativen inneren Energie ausführen zu können, genügt es, die Beziehung, welche zwischen p, v, x und T besteht, in voller Allgemeinheit zu kennen; ausserdem muss noch der Werth von N als Function von T bekannt sein. Man ersieht hieraus, welche Daten auf experimentellem Wege ermittelt werden müssen und welche zu bestimmen man nicht nöthig hat.

2. Anwendung auf vollkommene Gase.

Die permanenten Gase und überhitzten Dämpfe nähern sich bei immer stärkerer Verdünnung und zunehmender Temperatur bekanntlich einem Grenzzustande; wir nennen denselben den Zustand der vollkommenen Gase. Dieser Grenzzustand wird aber, wie schon vielfach erwähnt, durch die Gleichung:

$$\frac{p \,.\, v}{T} = \alpha \,.\, p_0 \,.\, v_0$$

oder:

$$\frac{p \cdot v}{T} = R \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 18)$$

definirt. Hierin ist R eine von der Dichte $\delta = \frac{1}{v_0}$ des Gases (bei einer Temperatur $T_0 = 274^0$ C.) abhängige Constante.

Auf die vollkommenen Gase, deren Zustandsgleichung so ungemein einfach ist, lässt sich die im Vorstehenden entwickelte Reihe von Gleichungen sehr leicht anwenden.

Wir setzen einfach:

$$x = v,$$

so ist:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = 1 \text{ und } \frac{\partial v}{\partial T} = 0;$$

denn jetzt sind v und T die beiden unabhängigen Variabelen.

In Folge dessen geht die allgemeine Gleichung (Abschnitt A, 1, Gl. 12):

$$U = U_0 + \int_{x_0}^{x} \left[T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}\right) - p \cdot \frac{\partial v}{\partial x}\right] . dx$$

in die einfachere über:

$$U = U_0 + \int_{v_0}^{v} \left(T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) . dv \quad \ldots \ldots \quad 19)$$

Aus der Gleichung 18) dieses Abschnittes:

$$p = \frac{R \cdot T}{v}$$

folgt aber:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v}$$

und:

$$T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R \cdot T}{v} = p \quad \ldots \ldots \ldots \quad 20)$$

Demnach ist das Integral gleich Null und man erhält:

$$U = U_0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 21)$$

Diese Gleichung wiederholt das von uns auf anderem Wege erhaltene Resultat (III, A, 3, S. 238):

Die innere Energie eines vollkommenen Gases ist lediglich eine Function der Temperatur des Gases; die innere Energie ist unabhängig von Druck und Volumen.

Um den Werth U_0 zu berechnen, erinnern wir uns, dass für den Fall, dass v und T die unabhängigen Variabeln sind, die allgemeine Gleichung:

$$dQ = M . dx + N . dT$$

in die besondere Form (I, C, 52, S. 181):

$$dQ = l \,.\, dv + c_v \,.\, dT$$

übergeht. Hieraus folgt, dass in diesem Falle $N = c_v$ die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen ist. Berücksichtigt man dies und beachtet ferner, dass unter allen Fällen, also auch für $v = v_0$:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = 0$$

ist, so geht die Gleichung 16) (Abschnitt A, 1, S. 740) für U_0 über in:

$$U_0 = \int_{T_0}^{T} J \,.\, c_v \,.\, dT + C \quad \ldots\ldots\ldots \quad 22)$$

Man findet also mit Rücksicht auf 21):

$$U = J \,.\, c_v \,.\, (T - T_0) + Const.,$$

oder wenn man $T_0 = 0$ nimmt:

$$U = J \,.\, c_v \,.\, T + K.$$

Hierin ist nunmehr K die innere Energie eines vollkommenen Gases beim absoluten Nullpunkte der Temperatur. Die neuere Gastheorie nimmt aber an, dass ein vollkommenes Gas aus einzelnen sich lebhaft bewegenden Molekülen bestehe, deren Dimensionen im Vergleich mit ihren Abständen verschwindend klein sind, und dass die absolute Temperatur des Gases der lebendigen Kraft der bewegten Molecüle proportional sei. Nach diesen Vorstellungen kann man sich eine Gasmasse im absoluten Nullpunkte der Temperatur als ein in Ruhe befindliches System von Molecülen vorstellen, deren gegenseitige Wirkungen vernachlässigt werden können; die innere Energie eines solchen Systemes muss gleich Null sein, man kann also einfach:

$$U = J \,.\, c_v \,.\, T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 23)$$

setzen und sagen:

Die innere Energie eines vollkommenen Gases ist der in Arbeitseinheiten gemessene Wärmeinhalt desselben.

Wir gehen nun dazu über, die Grösse der inneren Energie eines und desselben Körpers in den drei verschiedenen Aggregatzuständen zu ermitteln.

3. Die innere Energie eines Körpers im festen Zustande.

Wir wollen als unabhängige Variabele x den specifischen Druck p wählen, d. h. den Druck auf die Flächeneinheit; hieraus folgt:

$$x = p, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 1 \text{ und } \frac{\partial p}{\partial T} = 0.$$

Hierdurch vereinfacht sich die Formel 12) für die innere Energie und geht in die folgende über:

$$U = U_0 - \int_{p_0}^{p} \left(T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} + p \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \right) . dp \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 24)$$

Wir wollen zunächst den auf die Werthe p_0 und T_0 bezüglichen Werth U_0 der inneren Energie berechnen.

In dem vorliegenden Falle, in dem p und T die unabhängigen Variabeln sind, ist (nach III, C, 52, S. 181):

$$dQ = h \,.\, dp + c_p \,.\, dt.$$

Hieraus folgt, dass in der Formel 16) für U_0 die Grösse N diesmal durch c_p zu ersetzen ist; dies ergiebt [1]):

$$U_0 = \int_{T_0}^{T} \left[J \,.\, (c_p)_{p\,=\,p_0} - \left(p \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p\,=\,p_0} \right] . \, dT,$$

oder, wenn man im letzten Gliede ausintegrirt:

$$U_0 = J \,.\, \int_{T_0}^{T} (c_p)_{p\,=\,p_0} \,.\, dT - p_0 \,.\, (v_T - v_{T_0})_{p\,=\,p_0} \quad . \; . \quad 25)$$

Demnach ist die auf den Zustand $p = p_0$, $T = T_0$ bezügliche relative Energie:

$$U = J \,.\, \int_{T_0}^{T} (c_p)_{p\,=\,p_0} \,.\, dT - p_0 \,.\, (v_T - v_{T_0})_{p\,=\,p_0}$$
$$- \int_{p_0}^{p} \left(T \cdot \frac{\partial v}{\partial T} + p \cdot \frac{\partial v}{\partial p} \right) . \, dp \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 26)$$

Wenn man jedoch nicht die allergrösste Genauigkeit verlangt, sondern sich mit einer für alle Anwendungen innerhalb sehr weiter Grenzen vollkommen genügenden Annäherung begnügt, so kann man diese Formel noch beträchtlich vereinfachen. Da nämlich die Ausdehnung fester Körper durch die Wärme sehr geringfügig ist, und ebenso der Compressionscoefficient fester Körper eine ungemein kleine Grösse ist, so kann man, ohne einen bei praktischen Anwendungen merklichen Fehler zu begehen, bei festen Körpern:

$$v_T - v_{T_0} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial T} = 0 \text{ und } \frac{\partial v}{\partial p} = 0$$

setzen.

Man sieht also, dass man alle anderen Glieder in der Formel für U

---

[1]) Die Indices $p = p_0$ sollen andeuten, dass während der Integration p constant und zwar gleich p_0 zu nehmen ist.

in Vergleich mit dem ersten vernachlässigen kann, und man erhält, wenn man die innere Energie eines festen Körpers mit U' bezeichnet:

$$U' = J \, . \int_{T_0}^{T} \Gamma_p \, . \, d\, T, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 27)$$

wenn man mit Γ_p die specifische Wärme einer Substanz im festen Aggregatzustande bezeichnet.

Man hätte zu dieser Formel übrigens auch unmittelbar gelangen können, wenn man beachtet hätte, dass die äussere Arbeit im Vergleich mit der Aenderung der inneren Energie verschwindend klein ist, dass man somit annehmen kann, alle mitgetheilte Wärme sei von der inneren Energie in Anspruch genommen worden.

Die specifische Wärme der festen Körper bei constantem Drucke ist im Allgemeinen eine Function von T und p. Die Abhängigkeit vom Drucke ist zur Zeit noch nicht untersucht, jedenfalls ist dieselbe sehr gering, dagegen ist der Einfluss der Temperatur auf die specifische Wärme fester Körper durch die Versuche von Dulon und Petit, Regnault, Bède, Byström [1] etc. innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen bekannt.

4. Die innere Energie eines Körpers im flüssigen Zustande.

Wir wollen voraussetzen, dass die Temperatur, welche die obere Grenze des vorstehenden Integrales sein soll, die Schmelztemperatur T_1 des Körpers unter dem Drucke p sei. Nehmen wir nun an, dass wir die Gewichtseinheit des Körpers vor uns haben, so wird bei dem Uebergange in den flüssigen Zustand von der Gewichtseinheit der Substanz die latente Schmelzwärme ζ_{T_1} absorbirt werden.

Durch diese Wärmemenge wird die innere Energie um $\varDelta U$ vermehrt, gleichzeitig wird eine äussere Arbeit geleistet, welche gleich $p \, . \, (s_1 - \sigma_1)$ ist. Hierin ist s_1 das specifische Volumen des Körpers im flüssigen und σ_1 das Volumen der Gewichtseinheit im festen Aggregatzustande, beide bei der Temperatur T_1.

Demnach ist nach dem ersten Hauptsatze:

$$\varDelta U = J \, . \, \zeta_{T_1} - p \, . \, (s_1 - \sigma_1) \quad \ldots \ldots \quad 28)$$

Wendet man nun auf den Körper im flüssigen Zustande genau dieselben Betrachtungen an, welche wir vorher bei dem festen Aggregatzustande angestellt haben, so ergeben sich genau dieselben Verhältnisse bezüglich der einzelnen Theile des Zuwachses der inneren Energie einer

---

[1] Man sehe: Wüllner, Experimentalphysik Bd. III, 2. Aufl., S. 435 bis 437 und Müller-Pouillet, Physik, Bd. II, 7. Aufl., S. 789.

Flüssigkeit. Bezeichnet man mit c_p die specifische Wärme des Körpers im flüssigen Zustande bei constantem Drucke, so erhält man für die relative innere Energie U'' des flüssigen Körpers, bezogen auf den festen Aggregatszustand bei T_0 und den Druck p_0:

$$U'' = J \, . \int_{T_0}^{T_1} \Gamma_p \, . \, dT + J \, . \, \zeta_{T_1} - p \, . \, (s_1 - \sigma_1) + J \, . \int_{T_1}^{T_2} c_p \, . \, dT \quad 29)$$

Das Glied $p \, . \, (s_1 - \sigma_1)$ ist nun aber wiederum im Vergleich mit den drei anderen ungemein klein, und man kann, da es sich ja hier ohnehin nur um Annäherungsrechnungen handelt, einfacher schreiben:

$$U'' = J \, . \left\{ \int_{T_0}^{T_1} \Gamma_p \, . \, dT + \zeta_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p \, . \, dT \right\} \quad . \; . \; . \; . \quad 30)$$

5. Die innere Energie eines Körpers im Zustande eines Dampfes oder Gases.

Wir wollen annehmen, dass wir die Wärmezufuhr noch weiter fortsetzen und die Gewichtseinheit der von uns betrachteten Substanz zunächst bei einer Temperatur T_2, die in dem vorliegenden Falle die normale, dem Drucke p entsprechende Siedetemperatur sein soll, in gesättigten Dampf verwandeln. Wir wollen diesmal als unabhängige Variabele x das Gewicht der in Dampf verwandelten Flüssigkeit wählen und während dieses Processes p durch f, die Spannkraft des bei T_2 Grad gesättigten Dampfes, ersetzen. Dann bleibt während des ganzen Verdampfungsprocesses $\frac{p}{T}$, d. i. $\frac{f}{T}$ constant, und folglich ist:

$$\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial x} = \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial x} = 0,$$

und man hat nach Formel 13) einfach:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T^2 \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Um die Zunahme der inneren Energie zu erhalten, welche der vollkommenen Verdampfung der Gewichtseinheit Flüssigkeit entspricht, muss man die linke Seite in Bezug auf x von $x = 0$ bis $x = 1$ integriren. Da p und T während des Verdampfungsprocesses constant sind und folglich auch $\left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2}$, der der Siedetemperatur T_2 entsprechende

specielle Werth dieses Differentialquotienten in Bezug auf x, constant ist, erhält man durch Integration:

$$\Delta U'' = T_2^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T}\right)_{T = T_2} \cdot (s'_2 - s_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 31)$$

Hierin bezeichnen s'_2 das Volumen der Gewichtseinheit des gesättigten Dampfes von T_2 Grad und s_2 das specifische Volumen der Flüssigkeit bei derselben Temperatur.

Man erhält demnach für die relative innere Energie U''' des bei T_2 Grad gesättigten Dampfes [1]:

---

[1] Kirchhoff hat (Pogg. Ann. Bd. 103, S. 206 bis 209) darauf aufmerksam gemacht, dass sich mit Hülfe der Formel 32) zeigen lässt, dass die Spannungscurven gesättigter Dämpfe beim Schmelzpunkte der Substanzen einen Knick haben müssen. Die auf Flüssigkeit beim Schmelzpunkte T_1 bezügliche innere Energie einer Substanz im Zustande bei T_1 Grad gesättigten Dampfes ist nach 32):

$$U''' = (s'_1 - s_1) \cdot T_1^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{f'}{T}}{\partial T}\right)_{T = T_1}.$$

Ist der gesättigte Dampf dagegen direct aus fester Substanz entwickelt worden, so ist die auf denselben Zustand bezügliche innere Energie des bei $T_1{}^0$ gesättigten Dampfes:

$$U_1''' = (s'_1 - s_1) \cdot T_1^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T}\right)_{T = T_1} - \zeta_{T_1} \cdot J.$$

Hierin bezeichnet f' die Spannkraft des aus der Flüssigkeit, f die des aus fester Substanz entwickelten Dampfes.

Da die beiden Grössen U''' und U_1''' einander gleich sein müssen, so folgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{T = T_1} - \left(\frac{\partial f'}{\partial T}\right)_{T = T_1} = \frac{J \cdot \zeta_{T_1}}{T_1 \cdot (s'_1 - s_1)}.$$

f und f' sind bekanntlich einander gleich, dagegen sind, wie man findet, ihre Differentialquotienten verschieden, die Curve, welche f als Function von T darstellt, besitzt also bei $T = T_1$ zwei Tangenten.

Kirchhoff hat diese Rechnung für Wasser angestellt und fand:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{T = 274} - \left(\frac{\partial f'}{\partial T}\right)_{T = 274} = 0{,}044,$$

während sich mit Hülfe der bekannten Interpolationsformeln aus Regnault's Beobachtungen statt dessen 0,012 ergab.

Die Grösse $\frac{J \cdot \zeta_{T_1}}{T_1 \cdot (s'_1 - s_1)}$ ist so klein, dass es schwer werden wird, dieselbe aus den Beobachtungen nachzuweisen, doch ist es von Interesse, zu bemerken, dass wenigstens bei Wasser sich aus Regnault's Zahlen ein Unterschied von demselben Sinne und derselben Grössenordnung herausstellt, wie ihn die Rechnung findet. Wenn man empfindliche Manometer zur Messung des Druckes verwendet, wird es gewiss gelingen, die Richtigkeit des Kirchhoff'schen Resultates darzuthun, und vielleicht nicht nur einen Knick, sondern auch eine Verzweigung der Curve nachzuweisen.

$$U''' = J \cdot \left(\int_{T_0}^{T_1} \Gamma_p \, . \, d\,T + \zeta_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p \, . \, d\,T \right)$$

$$+ (s'_2 - s_2) \, . \, T_2^2 \, . \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 32)$$

Man kann sich vorstellen, dass die eben besprochene Zustandsänderung stattgefunden hat, während die Flüssigkeit sich in einem Cylinder befunden und einen Kolben gehoben hat, der vorher auf der Flüssigkeitsoberfläche ruhte, dann jederzeit dem sich bildenden Dampfe gerade den zu seiner Bildung nöthigen Raum liess und gleichzeitig immer auf diesen einen Druck ausübte, welcher gleich der Spannkraft f des bei T_2^0 gesättigten Dampfes war. Wenn nun die Verdampfung vollständig stattgefunden hat, wollen wir den Kolben noch weiter heben und auf ihn immer einen Druck ausüben, welcher gerade gleich der Spannkraft des Dampfes ist, und wollen ferner annehmen, dass die Temperatur immer constant gleich T_2 bleibe. Wir wollen untersuchen, welche Aenderung die innere Energie durch diesen Vorgang erleidet. Als unabhängige Variabele x wird das specifische Volumen des Dampfes gewählt; dann ist:

$$v = x, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = 1 \text{ und } \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\partial x}{\partial T} = 0.$$

Demnach ist nach Gleichung 13):

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T^2 \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T}.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$\varDelta U^{\text{IV}} = T_2^2 \, . \int_{s'_2}^{v} \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2} . \, dv \quad . \; . \; . \; . \quad 33)$$

p, der Druck des überhitzten Dampfes, ist eine Function vom specifischen Volumen v und der Temperatur T, da wir aber die Zustandsänderung bei der Temperatur T_2 vornehmen, wird schliesslich der Ausdruck $\left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2}$ lediglich eine Function von v.

Demnach ist die innere Energie U^{IV} des bei einem Drucke p [1]) und der Temperatur T_2 überhitzten Dampfes:

[1]) p ist selbstverständlich in 33) nicht mehr die Spannkraft des bei T_2 Grad gesättigten Dampfes, sondern ein niedrigerer Druck; es ist p der Druck des bei T_2 Grad

$$U^{\mathrm{IV}} = U''' + T_2^2 \int\limits_{s'_2}^{V} \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2} . dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 34)$$

Nehmen wir jetzt an, dass die Expansion so weit fortgesetzt worden ist, dass der Dampf bei dem Endvolumen V sich bereits nach den Gesetzen vollkommener Gase richtet, so kann jetzt jede weitere Aenderung der inneren Energie (nach VI, A, 2, S. 738) einfach proportional der Aenderung der absoluten Temperatur gesetzt werden; man erhält demnach für die auf einen Anfangszustand p_0, T_0 bezügliche innere Energie U^{V} eines sehr überhitzten Dampfes, dessen Volumen V und dessen Temperatur T ist:

$$U^{\mathrm{V}} = J . \left(\int\limits_{T_0}^{T_1} \Gamma_p . dT + \zeta_{T_1} + \int\limits_{T_1}^{T_2} c_p . dT \right)$$

$$+ (s'_2 - s_2) . T_2^2 . \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2} + T_2^2 . \int\limits_{s'_2}^{V} \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2} . dv$$

$$+ c'_p . (T - T_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 35)$$

Hierin sind die Grössen ζ_{T_1} aus 1) und c_p aus 2) bekannt, f aber ist die Spannkraft des bei T Grad gesättigten Dampfes, c_p' die specifische Wärme des überhitzten Dampfes, p die Spannkraft des überhitzten Dampfes, dessen Temperatur T_2 und dessen specifisches Volumen v ist.

Verhielten sich die Dämpfe, wie man dies früher angenommen hat, bis zu ihrem Condensationspunkte wie vollkommene Gase, so müssten in dem Integrale:

$$T_2^2 . \int\limits_{s'_2}^{V} \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2} . dv,$$

welches das vorletzte Glied in der letzten Gleichung 35) bildet, p und T durch das Ausdehnungsgesetz vollkommener Gase:

$$\frac{p . v}{T} = \mathfrak{R}$$

mit einander verknüpft sein, worin $\mathfrak{R}$ eine Constante wäre. Alsdann müsste:

$$\frac{p}{T} = \frac{\mathfrak{R}}{v}$$

überhitzten Dampfes, dessen specifisches Volumen v ist. v ist grösser als das specifische Volumen s'_2 des bei T_2 gesättigten Dampfes.

sein, und da T und v die unabhängigen Variabeln sind, so müsste:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = 0,$$

mithin:

$$\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} = \frac{\partial \frac{\Re}{v}}{\partial T} = 0$$

werden. Das Integral würde also verschwinden. Wir wissen jedoch, dass die Dämpfe in der Nähe ihres Condensationspunktes nicht unwesentlich vom Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze abweichen, und die obige Annahme wird daher im Allgemeinen nicht statthaft sein.

Wir hatten im vorigen Abschnitte (V, F, 4, Gl. 27, S. 711) unter der Voraussetzung, dass auf Grund der Hirn'- und Cazin'schen Versuche die adiabatische Curve überhitzter Dämpfe die Form:

$$T = a \cdot p^m$$

habe, als Zustandsgleichung der überhitzten Dämpfe die Gleichung:

$$p \cdot v = \frac{m^2}{1-m} \cdot \frac{J}{\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p}} \cdot T$$

gefunden. Hierin waren:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{J} \cdot \frac{1}{c_p} \cdot p$$

und:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1-m}{m} \cdot \frac{1}{J} \cdot \frac{1}{c_v} \cdot v.$$

Diese Werthe wenden wir auf die identische Gleichung:

$$d\,Q = \frac{\partial Q}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial Q}{\partial y} \cdot dy$$

(V, A, 9, Gl. 39, S. 496) an. Nachdem man $x = v$ und $y = p$ gesetzt hat, so ergiebt sich, wenn man berücksichtigt, dass in diesem Falle:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} \cdot dx = \frac{\partial Q}{\partial v} \cdot dv = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p = const.} \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \cdot dv = c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \cdot dv$$

und:

$$\frac{\partial Q}{\partial y} \cdot dy = \frac{\partial Q}{\partial p} \cdot dp = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{v = const.} \cdot \frac{\partial T}{\partial p} \cdot dp = c_v \cdot \frac{\partial T}{\partial p} \cdot dp$$

ist:

$$J \cdot d\,Q = \frac{1}{m} \cdot p \cdot dv + \frac{1-m}{m} \cdot v \cdot dp.$$

Nun ist aber nach dem ersten Hauptsatze:

$$J \cdot d\,Q = d\,U + p \cdot dv.$$

Setzt man diese beiden Werthe für $J \, . \, dQ$ einander gleich, so ergiebt sich:

$$dU = \frac{1-m}{m} \cdot p \, . \, dv + \frac{1-m}{m} \cdot v \, . \, dp,$$

oder:

$$dU = \frac{1-m}{m} \cdot d\,(p \, . \, v).$$

Demnach ist:

$$U^{\mathrm{IV}} = U'' + \frac{1-m}{m} \cdot (p \, . \, V - f \, . \, s'_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 36)$$

Da jedoch für andere Dämpfe als Wasserdampf die Gültigkeit des Hirn-Cazin'schen Satzes noch nicht nachgewiesen und daher auch die Grösse m noch unbekannt ist, so wird man nur selten in der Lage sein, von dieser Formel Gebrauch machen zu können.

Die allgemeine Gleichung, durch welche die Aenderung der inneren Energie dargestellt wird, welche eintritt, wenn man einen festen Körper, dessen Anfangszustand durch p_0, T_0 definirt ist, in so überhitzten Dampf verwandelt, dass sein Volumen V, die Temperatur T und sein Druck p durch die Zustandsgleichung vollkommener Gase mit einander verbunden sind, lautet alsdann:

$$U^{\mathrm{V}} = J \, . \left(\int_{T_0}^{T'} \Gamma_p \, . \, dT + \zeta_{T'} + \int_{T'}^{T_2} c_p \, . \, dT \right) + (s'_2 - s_2) \, . \, T_2^2 \, . \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = T_2}$$
$$+ \frac{1-m}{m} \cdot (p \, . \, V - f_2 \, . \, s'_2) + c'_p \, . \, (T - T_2) \, . \quad . \quad . \quad . \quad 37)$$

Hierin sind Γ_p, c_p, c'_p die mittleren specifischen Wärmen der Substanz im festen, flüssigen, gasförmigen Aggregatzustande, bezogen auf die Temperaturintervalle T_0 bis T', respective T' bis T_2 und T_2 bis T. $\zeta_{T'}$ ist die latente Schmelzwärme bei T', s'_2 das specifische Volumen des bei T_2 Grad gesättigten Dampfes, s_2 das specifische Volumen der Flüssigkeit bei der Siedetemperatur T_2 Grad; f_2 ist die Spannung des gesättigten Dampfes bei T_2, p und V endlich sind Druck und Volumen des bei T_2 Grad stark expandirten überhitzten Dampfes.

B. Die Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten.

1. Ueber die Anwendung der vorstehenden Formeln.

Die Aenderungen der inneren Energie eines Körpers hängen bekanntlich nur von dem Anfangs- und Endzustande, nicht aber von den dazwischen liegenden Stadien ab. Lässt man nun einen Körper auf zwei verschiedene Weisen aus dem einen in den anderen übergehen, so erhält man mit Hülfe vorstehender Formeln zwei verschiedene Ausdrücke für die innere Energie; setzt man nun dieselben einander gleich, so erhält man Gleichungen zwischen den verschiedenen Grössen, welche in die Rechnung eingehen. Dies wäre eine Methode, um von Neuem dieselben Aufgaben zu lösen, welche wir schon im Vorhergehenden, zumal in V, behandelt haben; ausserdem aber gestattet dieselbe, eine Reihe neuer Fragen zu beantworten, welche früher nicht lösbar gewesen wären. Hierunter gehören die Erscheinungen der Auflösung, von denen wir zuerst die Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit behandeln wollen.

2. Die Ableitung der theoretischen Formeln.

Die experimentellen Gesetze der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten sind folgende:

1) Die von der Gewichtseinheit Flüssigkeit aufgelösten Gasmengen sind bei denselben Temperaturen den Drucken proportional, welche das Gas auf die Oberfläche der Flüssigkeit ausübt.

2) Wenn ein Gemisch mehrerer Gase mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, so löst sich jedes Gas auf, als ob es allein vorhanden wäre [1]).

Wir wollen uns zunächst damit begnügen, lediglich von dem ersten dieser Gesetze Gebrauch zu machen, da wir nur die einfachere Erscheinung, die Auflösung eines einzelnen Gases, untersuchen wollen. Das erste Gesetz ist zuerst im Jahre 1803 von Henry entdeckt worden,

---

[1]) Wir erinnern ausserdem an die beiden bekannten Gesetze (Dalton'sches Gesetz): „Der Druck eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Drucke seiner Bestandtheile" und: „Durch die Gegenwart eines fremden Gases, welches mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung ist, wird die Dichte des Dampfes dieser Flüssigkeit nicht geändert; sie ist dieselbe, als ob das fremde Gas nicht vorhanden wäre."

jedoch wurde dasselbe erst später, namentlich von R. Bunsen [1]), streng wissenschaftlich begründet und mit grossem Erfolge methodisch ausgebeutet.

Man kann die Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit auf zwei wesentlich verschiedene Weisen ausführen. Man kann zunächst so verfahren, dass man eine gewisse Gasmenge bei dem Drucke p und der absoluten Temperatur T mit der Gewichtseinheit Flüssigkeit in Berührung bringt; dann wird eine bestimmte Gasmenge g von der Gewichtseinheit Flüssigkeit aufgelöst werden. Wir wollen annehmen, dass der Druck während des ganzen Processes constant gleich p erhalten werde. Bezeichnet man mit Q die während des Vorganges entwickelte Wärmemenge, mit ΔU die durch die Gasabsorption herbeigeführte Aenderung der inneren Energie und mit L_e die vom Gasdrucke gleichzeitig geleistete äussere Arbeit, so ist nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie (siehe S. 216):

$$- J \,.\, Q = \Delta U + L_e \;{}^{2)}.$$

Bezeichnet man aber mit v das Volumen der Gewichtseinheit Gas und vernachlässigt die ungemein geringen Aenderungen, welche das Flüssigkeitsvolumen bei dem Auflösungsprocesse erleidet, so ist:

$$L_e = - p \,.\, g \,.\, v,$$

und demnach:

$$\Delta U = - J \,.\, Q + g \,.\, p \,.\, v.$$

Berücksichtigt man jedoch, dass bei einem vollkommenen Gase:

$$\frac{p \,.\, v}{T} = R$$

ist, so kann man auch schreiben:

$$\Delta U = - J \,.\, Q + g \,.\, R \,.\, T \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Man kann jedoch auch in ganz anderer Weise verfahren, um das Gasgewicht g von der Gewichtseinheit Flüssigkeit absorbiren zu lassen. Man könnte nämlich auch das Wasser in Dampf von der Temperatur T verwandeln und den gebildeten Dampf bei dieser Temperatur expandiren, bis derselbe mit genügender Annäherung die Eigenschaften eines vollkommenen Gases zeigt. Hierauf bringt man bei demselben Drucke und derselben Temperatur den Dampf und die Gasmenge g mit einander in einem Gefässe in Berührung, dessen Volumen gleich der Summe der Volumina der Gewichtseinheit Wassergas und des Gewichts des aufzulösenden Gases bei dem herrschenden Drucke und der Temperatur T ist, und lässt Gas und Dampf in einander diffundiren.

---

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 1857.

[2]) Wir geben der linken Seite ein Minusvorzeichen, weil Q die von dem Systeme entwickelte, nicht, wie sonst immer angenommen wird, die aufgenommene Wärmemenge ist.

Wenn dies geschehen, drückt man, während man die Temperatur constant erhält, das Gemisch zusammen, bis der Dampf vollkommen flüssig geworden und alles Gas von der Flüssigkeit absorbirt ist. Unter diesen Umständen muss die Aenderung der inneren Energie eben so gross sein als vorher, denn man geht von demselben Anfangszustande aus und gelangt zu demselben Endzustande.

Man kann sogar hinzufügen, dass es von fast gar keinem Einflusse sein wird, wenn bei den beiden Vorgängen der Enddruck nicht ganz genau übereinstimmt; die Aenderung der inneren Energie wird immer fast genau dieselbe sein, wenn das Gewicht g aufgelöst worden ist, denn der einzige Unterschied, welchen eine solche Verschiedenheit des Druckes p herbeiführte, wäre die verschieden starke Compression der Flüssigkeit und die verschiedene Grösse der hierdurch entwickelten Wärmemenge. Die Compressibilität der Flüssigkeiten und die durch die Compression von Flüssigkeiten hervorgebrachten Wärmewirkungen sind aber, wie die Joule'schen Versuche (V, A, 6, S. 485) gezeigt haben, so gering, dass dieselben ohne wesentlichen Fehler vernachlässigt werden können. Bei der zweiten Art das Gasgewicht g in der Flüssigkeit aufzulösen, kann man nach einander vier verschiedene Abschnitte in dem gesammten Vorgange unterscheiden.

1) Die Verdampfung des Wassers und die Expansion des gebildeten Wasserdampfes. 2) Die Ausdehnung des Gases. 3) Die Mischung des Gases und des Dampfes und 4) die Compression des Gemisches.

Die Aenderung $\varDelta \mathfrak{U}'$ der inneren Energie, welche dem ersten Stadium entspricht, ist früher (VI, A, 5, Gl. 35), S. 748) von uns berechnet worden. Bezeichnet s' das specifische Volumen des bei der Temperatur T gesättigten Wasserdampfes und s das Volumen der Gewichtseinheit Wasser bei der nämlichen Temperatur, so bleiben, wenn man vom Wasser bei der Temperatur T ausgeht, nur die beiden vorletzten Glieder der Gleichung bestehen und man erhält, da $T_1 = T_2 = T_0 = T$ ist:

$$\varDelta \mathfrak{U}' = (s' - s) \,.\, T^2 \,.\left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T}\right)_{T = const.} + T^2 \,.\int_{s'}^{v} \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T}\right)_{T = const.} . \, dv \quad 2)$$

Während des zweiten Stadiums des ganzen Vorganges wird, da die Temperatur T während des ganzen Processes ungeändert bleibt, die innere Energie nicht geändert; wenn es nämlich statthaft ist, das Gas ohne erheblichen Fehler als ein vollkommenes Gas zu betrachten. Dasselbe findet während des dritten Abschnittes statt; nach den Gesetzen, welche für Mischungen von Gasen gelten, dehnt sich Dampf und Gas bei constanter Temperatur aus, bis jedes das ganze Volumen des Gefässes ausfüllt, in welchem das Gemisch enthalten ist. Wir nehmen an, dass bei der Mengung des Dampfes und des Gases keine Volumenänderung oder Wärmeentwickelung stattfindet.

Dann braucht man nur noch die Aenderung der inneren Energie zu untersuchen, welche im vierten Abschnitte des ganzen Vorganges stattfindet. Wir unterscheiden in derselben zwei Theile: $\Delta\mathfrak{U}''$ und $\Delta\mathfrak{U}'''$; der erste, $\Delta\mathfrak{U}''$, stellt die Aenderung der inneren Energie dar, welche durch die Compression des Gemisches bis zu dem Pnnkte geleistet wird, in welchem der Dampf seinen Sättigungspunkt erreicht, der andere Theil, $\Delta\mathfrak{U}'''$, entspricht dem Reste des Vorganges, der Condensation.

Zunächst berechnen wir $\Delta\mathfrak{U}''$. Wir wenden die allgemeine Formel (Abschn. A, 1, S. 739, Z. 17 v. o.):

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T^2 \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} - \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial x} \right)$$

an.

Wir wollen hierin annehmen, dass sich U auf das gesammte Gemisch, also auf das Gewicht $1 + x$ und nicht auf die Gewichtseinheit beziehe.

Für x wählen wir das Volumen v des ganzen Gemisches. Dann ist:

$$v = x, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = 1, \quad \frac{\partial v}{\partial T} = 0$$

und:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T^2 \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Der Druck p besteht aus der Spannkraft φ des Dampfes und aus dem Drucke p' des Gases. Dieser letzte Druck ist leicht mit Hülfe des Ausdehnungsgesetzes vollkommener Gase zu berechnen.

Das specifische Volumen des Gases, welches in der Definitionsgleichung vollkommener Gase vorkommt, ist jetzt $\frac{v}{g}$, da im Volumen v diesmal g Gewichtseinheiten Gas enthalten sind; man hat also für p' die Gleichung:

$$\frac{p' \cdot \frac{v}{g}}{T} = R,$$

und hieraus:

$$p' = \frac{g \cdot R \cdot T}{v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

Hieraus folgt für den Druck p des Gemisches:

$$p = \varphi + p' = \varphi + \frac{g \cdot R \cdot T}{v} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

und:

$$\frac{p}{T} = \frac{\varphi}{T} + \frac{g \,.\, R}{v}.$$

Demnach ist:

$$\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} = \frac{\partial \frac{\varphi}{T}}{\partial T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6)$$

Wenn man dies in 3) einsetzt, erhält man:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T^2 \,.\left(\frac{\partial \frac{\varphi}{T}}{\partial T}\right)^{1)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

Demnächst ist, wenn man das Gemisch von seinem Anfangsvolumen V' an bis zu dem Volumen v zusammendrückt, welches von dem Gemische bei der Temperatur T eingenommen wird:

$$\varDelta \mathfrak{U}'' = T^2 \,.\int_{V'}^{v} \left(\frac{\partial \frac{\varphi}{T}}{\partial T}\right) . \, dv.$$

Um den Werth $\varDelta \mathfrak{U}''$ zu erhalten, muss man die Integration bis zu dem Werthe v ausdehnen, welcher dem Sättigungspunkte des Dampfes entspricht, d. h. man muss $v = s'$ setzen. Was den Werth V' betrifft, das Anfangsvolumen des Gemisches, welches die untere Integrationsgrenze bildet, so kann dieser Werth V' ohne Weiteres durch V, das Volumen des Dampfes in dem Momente, in dem der Dampf mit dem verdünnten Gase gemischt wird, ersetzt werden. Zwischen V' und V kann nämlich der Werth des Integrals gleich Null gesetzt werden, denn das Integral zwischen V' und V stellt die Aenderung der inneren Energie dar, während der Dampf und das Gas bei constanter Temperatur von V' bis V comprimirt worden. Da aber vorausgesetzt worden ist, dass der Dampf bei V den Zustand eines vollkommenen Gases besitzen solle, so ist seine innere Energie, ebenso wie die des Gases, unabhängig von dem Volumen, welches er einnimmt (man sehe III, A, 7, S. 251).

Demnach ist:

$$\varDelta \mathfrak{U}'' = T^2 \,.\int_{V}^{s'} \left(\frac{\partial \frac{\varphi}{T}}{\partial T}\right) . \, dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

Um $\varDelta \mathfrak{U}'''$ zu berechnen, wählen wir wiederum für x das Gesammtvolumen v des Gemisches, so dass wie vorhin in Gl. 3):

---

[1]) Hierin sind die Indices $T = const.$ nicht hinzugefügt, weil ein Irrthum durch diese Auslassung kaum herbeigeführt werden kann.

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T^2 \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T}$$

ist.

Hierin ist nun p als Function von v und T zu bestimmen.

Sei z das Gewicht Gas, welches in einem bestimmten Augenblicke aufgelöst ist, und v' das Volumen des noch übrigen Gemisches von Gas und Dampf, y das Gewicht der condensirten Flüssigkeit und v'' ihr Volumen, so muss nach dem ersten experimentellen Gesetze über die Auflösung von Gasen (Seite 751, Zeile 10 v. u.):

$$z = \beta \cdot y \cdot \pi \qquad 9)$$

sein. Hierin ist π der Druck des Gases im noch übrigen Gemische von Dampf und Gas, und β der Absorptionscoefficient, d. i. das Gasgewicht, welches die Gewichtseinheit Flüssigkeit beim Drucke 1 und der Temperatur T aufzulösen im Stande ist. Bezeichnet ferner s das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit und s' das specifische Volumen des gesättigten Dampfes bei der Temperatur T, dessen Spannkraft f ist, so hat man:

$$v'' = s \cdot y, \quad v' = s' \cdot (1 - y) \qquad 10)$$

Ausserdem ist:

$$p = f + \pi \qquad 11)$$

und:

$$\pi = \frac{(g - z) \cdot R \cdot T}{v'} \text{[1]} \qquad 12)$$

Aus Gleichung 9) folgt:

$$y = \frac{z}{\beta \cdot \pi},$$

und wenn man dies in 10) einsetzt, erhält man:

$$v' = s' \cdot \left(1 - \frac{z}{\beta \cdot \pi}\right).$$

Trägt man diesen Werth in die Formel 12) für π ein, so entsteht:

$$\pi = \frac{(g - z) \cdot R \cdot T}{\left(1 - \frac{z}{\beta \cdot \pi}\right) \cdot s'}.$$

[1] Jetzt sind im Volumen v' des Gas- und Dampfgemisches nur noch $g - z$ Gewichtseinheiten Gas enthalten, demnach ist das specifische Volumen des Gases in diesem Falle $\frac{v'}{g - z}$. Nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase muss aber:

$$\frac{\pi \cdot \frac{v'}{g - z}}{T} = R$$

sein, woraus unmittelbar obige Gleichung folgt.

Durch Auflösung dieser Gleichung nach π entsteht:

$$\pi = \frac{z \cdot s' + (g - z) \cdot \beta \cdot R \cdot T}{\beta \cdot s'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 13)$$

Diese Formel für π enthält nur noch die eine Hülfsvariabele z und diese wollen wir nunmehr eliminiren. Es ist:

$$v = v' + v'',$$

oder:

$$v = s' \cdot (1 - y) + s \cdot y = s' - (s' - s) \cdot y \quad \ldots \quad 14)$$

Ferner:

$$y = \frac{z}{\beta \cdot \pi} = \frac{z \cdot s'}{z \cdot s' + (g - z) \cdot \beta \cdot R \cdot T}.$$

Diesen Werth von y führt man in die vorstehende Gleichung für v ein, und erhält:

$$v = s' - \frac{(s' - s) \cdot z \cdot s'}{z \cdot s' + (g - z) \cdot \beta \cdot R \cdot T}.$$

Hierauf bringt man s' mit auf den Nenner des anderen Gliedes und hebt s' aus, dann ist:

$$v = s' \cdot \frac{s \cdot z + (g - z) \cdot \beta \cdot R \cdot T}{s' \cdot z + (g - z) \cdot \beta \cdot R \cdot T} \quad \ldots\ldots \quad 15)$$

Hiermit lassen sich nun z und $g - z$ leicht als Functionen von v darstellen. Es ist:

$$v \cdot [s' \cdot z + (g - z) \cdot \beta \cdot R \cdot T] = s' \cdot [s \cdot z + (g - z) \cdot \beta \cdot R \cdot T],$$

oder:

$$v \cdot (s' - \beta \cdot R \cdot T) \cdot z + v \cdot g \cdot \beta \cdot R \cdot T = s' \cdot (s - \beta \cdot R \cdot T) \cdot z + s' \cdot g \cdot \beta \cdot R \cdot T,$$

und hieraus:

$$z = \frac{(s' - v) \cdot g \cdot \beta \cdot R \cdot T}{s' \cdot (v - s) + (s' - v) \cdot \beta \cdot R \cdot T} \quad \ldots\ldots \quad 16)$$

und:

$$g - z = \frac{g \cdot s' \cdot (v - s)}{s' \cdot (v - s) + (s' - v) \cdot \beta \cdot R \cdot T} \quad \ldots \quad 17)$$

Wenn man diese beiden Ausdrücke 16) und 17) in die Formel 13) substituirt, erhält man für π folgenden Werth:

$$\pi = \frac{s' \cdot (s' - v) \cdot g \cdot \beta \cdot R \cdot T + g \cdot s' (v - s) \cdot \beta \cdot R \cdot T}{\beta \cdot s' \cdot [s' \cdot (v - s) + (s' - v) \cdot \beta \cdot R \cdot T]},$$

oder:

$$\pi = \frac{(s' - s) \cdot g \cdot R \cdot T}{s' \cdot (v - s) + (s' - v) \cdot \beta \cdot R \cdot T} \quad \ldots\ldots \quad 18)$$

Nunmehr ist (nach Gleichung 11):

$$p = f + \pi = f + g \,.\, R \,.\, T \cdot \frac{s' - s}{s' \,.\, (v - s) + (s' - v) \,.\, \beta \,.\, R \,.\, T}.$$

Demnach erhält man für die Aenderung der inneren Energie im zweiten Theile des vierten Stadiums, während das Gemisch vom Anfangsvolumen s' bis zum Volumen s_1 comprimirt, alle Flüssigkeit verdichtet und alles Gas absorbirt wird:

$$\Delta \mathfrak{U}''' = T^2 \,.\, \int_{s'}^{s_1} \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right) . \, dv\,.$$

$$\Delta \mathfrak{U}''' = T^2 \,.\, \int_{s'}^{s_1} \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = const.} . \, dv$$

$$+ T^2 \,.\, \int_{s'}^{s_1} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(g \,.\, R \cdot \frac{s' - s}{s' \,.\, (v - s) + (s' - v) \,.\, \beta \,.\, R \,.\, T} \right) \right] . \, dv \qquad 19)$$

Nehmen wir aber auch hier die Flüssigkeit als incompressibel an und vernachlässigen die geringe durch die Auflösung des Gases veranlasste Volumenänderung der Flüssigkeit, so kann man $s_1 = s$ setzen. Wir wollen noch daran erinnern, dass $\left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)$ an sich nur eine Function von T, also [1]), da T während des ganzes Vorganges unverändert bleibt, eine Constante ist. Das erste Integral kann demnach berechnet werden und es ergiebt sich:

$$\Delta \mathfrak{U}''' = (s - s') \,.\, T^2 \,.\, \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = const.}$$

$$+ T^2 \,.\, \int_{s'}^{s} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(g \,.\, R \cdot \frac{s' - s}{s' \,.\, (v - s) + (s' - v) \,.\, \beta \,.\, R \,.\, T} \right)_{T = const.} \right] . \, dv \qquad 20)$$

Nunmehr haben wir nur noch nöthig, $\Delta \mathfrak{U}'$, $\Delta \mathfrak{U}''$ und $\Delta \mathfrak{U}'''$ zu addiren und erhalten dann die relative innere Energie ΔU, welche der vollständigen Reihe von Zustandsänderungen entspricht, durch welche die Auflösung der Gasmenge g in der Gewichtseinheit Wasser herbeigeführt wird. Beachtet man, dass der Druck des gesättigten Dampfes in $\Delta \mathfrak{U}'$

---

[1]) f ist die Spannkraft des bei T Grad gesättigten Wasserdampfes.

mit p, in $\varDelta\mathfrak{U}''$ mit φ und in $\varDelta\mathfrak{U}'''$ mit f bezeichnet ist, und wählt für alle drei die gemeinsame Bezeichnung f, so erhält man:

$$\varDelta U = \varDelta\mathfrak{U}' + \varDelta\mathfrak{U}'' + \varDelta\mathfrak{U}''' = (s' - s) \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T}\right)_{T = const.}$$

$$+ T^2 \cdot \int_{s'}^{V} \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T}\right)_{T = const.} \cdot dv + T^2 \cdot \int_{V}^{s'} \left(\frac{\partial \frac{f}{p}}{\partial T}\right)_{T = const.} \cdot dv$$

$$+ (s - s') \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T}\right)_{T = const.}$$

$$+ T^2 \cdot \int_{s}^{s'} \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(g \cdot R \cdot \frac{s' - s}{s' \cdot (v - s) + (s' - v) \cdot \beta \cdot R \cdot T}\right)_{T = const.}\right\} \cdot dv.$$

Es bleibt schliesslich hiervon nur übrig:

$$\varDelta U = T^2 \cdot \int_{s}^{s'} \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(g \cdot R \cdot \frac{s' - s}{s' \cdot (v - s) + (s' - v) \cdot \beta \cdot R \cdot T}\right)\right\}_{T = const.} \cdot dv \quad 21)$$

Um auf der rechten Seite die angedeutete Integration zum Theil ausführen zu können, bedient man sich der bekannten Formel:

$$\frac{\partial}{\partial T}\int_{s'}^{s} F \cdot (v, T) \cdot dv = F \cdot (s, T) \cdot \frac{\partial s}{\partial T} - F \cdot (s', T) \cdot \frac{\partial s'}{\partial T}$$

$$+ \int_{s'}^{s} \frac{\partial}{\partial T}\{F \cdot (v, T)\} \cdot dv,$$

worin $F \cdot (v, T)$ eine beliebige Function der beiden unabhängigen Variabeln v und T sein mag. Hieraus folgt:

$$\int_{s'}^{s} \frac{\partial}{\partial T}\{F \cdot (v, T)\} \cdot dv = \frac{\partial}{\partial T}\int_{s'}^{s} F \cdot (v, T) \cdot dv + F \cdot (s', T) \cdot \frac{\partial s'}{\partial T}$$

$$- F \cdot (s, T) \cdot \frac{\partial s}{\partial T},$$

und wenn man dies auf den Werth von $\varDelta U$ anwendet, so ergiebt sich:

$$\varDelta U = T^2 \cdot \left[\frac{\partial}{\partial T}\int_{s'}^{s} g \cdot R \cdot \frac{s' - s}{s' \cdot (v - s) + (s' - v) \cdot \beta \cdot R \cdot T} \cdot dv\right.$$

$$\left.+ \frac{g \cdot R}{s'} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} - \frac{g}{\beta \cdot T} \cdot \frac{\partial s}{\partial T}\right].$$

Das erste Integral aber kann leicht ausgeführt werden; es ist:

$$\int_{s'}^{s} \frac{g \,.\, R \,.\, (s' - s)}{s' \,.\, (v - s) + (s' - v) \,.\, \beta \,.\, R \,.\, T} \cdot dv$$

$$= g \,.\, R \,.\, (s' - s) \,.\, \int_{s'}^{s} \frac{dv}{v \,.\, (s' - \beta \,.\, R \,.\, T) + s' \, (\beta \,.\, R \,.\, T - s)}$$

$$= \frac{g \,.\, R \,.\, (s' - s)}{s' - \beta \,.\, R \,.\, T} \cdot \Big/_{s'}^{s} lognat \, [v \,.\, (s' - \beta \,.\, R \,.\, T) + s' \,.\, (\beta \,.\, R \,.\, T - s)]$$

$$= \frac{g \,.\, R \,.\, (s' - s)}{s' - \beta \,.\, R \,.\, T} \cdot lognat \, \frac{\beta \,.\, R \,.\, T}{s'}.$$

Demnach erhält man endlich für $\varDelta U$:

$$\varDelta U = T^2 \,.\, \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g \,.\, R \,.\, (s' - s)}{s' - \beta \,.\, R \,.\, T} \cdot lognat \, \frac{\beta \,.\, R \,.\, T}{s'}\right) + \frac{g \,.\, R}{s'} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} - \frac{g}{\beta \,.\, T} \cdot \frac{\partial s}{\partial T}\right] \quad \ldots\ldots \quad 22)$$

Die Formel aber, durch welche die Auflösungserscheinungen eines Gases in einer Flüssigkeit bestimmt werden, erhält man, wenn man den in 22) für $\varDelta U$ gefundenen Ausdruck dem früher in 1) gefundenen unmittelbar gleich setzt.

Es ergiebt sich:

$$-J \,.\, Q + g \,.\, R \,.\, T = T^2 \,.\, \left[g \,.\, R \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{s' - s}{s' - \beta \,.\, R \,.\, T} \cdot lognat \, \frac{\beta \,.\, R \,.\, T}{s'}\right) + \frac{g \,.\, R}{s'} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} - \frac{g}{\beta \,.\, T} \cdot \frac{\partial s}{\partial T}\right] \quad \ldots\ldots \quad 23)$$

Hierin bezeichnet:

Q die bei der Absorption entwickelte Wärmemenge in Calorien,

g das Gewicht des in der Gewichtseinheit Flüssigkeit aufgelösten Gases,

R die Constante bes betreffenden Gases in der Formel:

$$\frac{v \,.\, p}{T} = R,$$

s' das specifische Volumen des bei T Grad gesättigten Dampfes der Flüssigkeit,

s das specifische Volumen der Flüssigkeit bei T Grad,

β den Absorptionscoefficienten bei T Grad.

Ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, kann man s und β gegen s' vernachlässigen, denn s, das Volumen der Flüssigkeit, ist im Vergleich mit dem Volumen des bei T Grad gesättigten Dampfes eine sehr kleine Grösse. Ausserdem ist die Volumenänderung der Flüssigkeit durch die Temperatur sehr gering, so dass man:

$$\frac{\partial s}{\partial T} = 0$$

setzen kann.

In Folge dessen kann man angenähert auch schreiben:

$$-J \,.\, Q = -g \,.\, R \,.\, T + T^2 \,.\, \left[g \,.\, R \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(lognat \frac{\beta \,.\, R \,.\, T}{s'} \right) + \frac{g \,.\, R}{s'} \cdot \frac{\partial s'}{\partial T} \right],$$

oder:

$$-J \,.\, Q = -g \,.\, R \,.\, T + T^2 \,.\, g \,.\, R \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(lognat \frac{\beta \,.\, R \,.\, T}{s'} + lognat\, s' \right),$$

und ferner:

$$Q = \frac{g \,.\, R}{J} \cdot T^2 \cdot \left\{ \frac{1}{T} - \frac{\partial}{\partial T} (lognat\, \beta \,.\, R \,.\, T) \right\}.$$

Für $\frac{1}{T}$ kann aber $\frac{\partial\, lognat\, T}{\partial T}$ eingeführt werden; denn es ist:

$$\frac{\partial\, lognat\, T}{\partial T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial T} = \frac{1}{T},$$

so dass man erhält:

$$Q = -\frac{g \,.\, R \,.\, T^2}{J} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (lognat\, \beta \,.\, R \,.\, T) - \frac{\partial\, lognat\, T}{\partial T} \right\},$$

oder:

$$Q = -\frac{g \,.\, R \,.\, T^2}{J} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \{ lognat\, \beta \,.\, R \,.\, T - lognat\, T \},$$

und endlich:

$$Q = -\frac{g \,.\, R \,.\, T^2}{J} \cdot \frac{\partial\, lognat\, \beta \,.\, R}{\partial T} \text{[1]} \quad \ldots\ldots \quad 24)$$

Diese Formel ist für numerische Rechnungen ungemein bequem; wir dürfen uns aber auch nicht verhehlen, dass dieselbe nur eine Annäherung an die Wahrheit enthalten kann, selbst wenn alle unsere theoretischen Voraussetzungen richtig wären.

3. Der Vergleich der Kirchhoff'schen Formel mit Versuchsresultaten.

Es giebt im Allgemeinen nur wenige Zahlwerthe, welche zu einer Vergleichung der Formeln mit den Ergebnissen der directen Messungen

[1] Diese Formel ist dieselbe, welche Kirchhoff als Gl. 16) in Pogg. Ann. Bd. 103, S. 194 gegeben hat. $\beta \,.\, R$ ist die Grösse, welche Bunsen als Absorptionscoefficient b definirt.

der Lösungswärmen dienen können. Vollständige Versuchsreihen sind zu dem Zwecke zur Zeit noch nicht ausgeführt worden, und Messungen, welche an ganz verschiedenen Proben derselben Substanz von verschiedenen Beobachtern angestellt worden sind, gestatten schon im Voraus wenig Hoffnung auf grosse Uebereinstimmung.

Kirchhoff [1]) hat zuerst die Formeln für die Wärmeabsorption bei Auflösung von Gasen auf Ammoniak und schweflige Säure angewendet.

Nach Bunsen [2]) ist:

für Ammoniak: $\beta \,.\, R = b = 1049{,}63 - 29{,}496 \,.\, t + 0{,}67687 \,.\, t^2 - 0{,}0095621\, t^3$,

für schweflige Säure: $\beta \,.\, R = b = 79{,}79 - 2{,}6077 \,.\, t + 0{,}02935\, t^2$.

Ferner verwendet Kirchhoff:

bei Ammoniak: $R = 49{,}62$,
bei schwefliger Säure: $R = 13{,}23$,

und findet hieraus für die Absorption der Masseneinheit Ammoniak bei:

0^0 C. $Q = 245$
20^0 C. $Q = 214$

und für die Absorption der Masseneinheit schweflige Säure bei:

0^0 C. $Q = 76{,}1$
20^0 C. $Q = 97{,}7$.

Dagegen fanden für die Absorption der Gewichtseinheit Gas:

	Favre und Silbermann [3]).	J. Thomsen [4]).
für Ammoniak . . .	$Q = 514{,}3$	437,4
für schweflige Säure .	$Q = 120{,}4$	120,2.

Favre und Silbermann haben die Temperatur, für welche ihre Bestimmung gilt, nicht angegeben, die Thomsen'schen Zahlen gelten für 18 Grad Celsius.

Die Versuche ergaben für die Auflösung von schwefliger Säure und Ammoniak in Wasser Zahlen, welche mehr als doppelt so gross als die sind, welche man aus der Kirchhoff'schen Formel findet; es scheint also, dass auf diese beiden Substanzen, Ammoniak und schweflige Säure, unsere Betrachtungsweise nicht anwendbar ist. Man könnte glauben, dass diese Abweichung davon herrühre, dass man die Gase unberechtigter Weise als vollkommene Gase betrachtet habe. Aber wenn auch diese Annahme kleine Ungenauigkeiten nach sich ziehen muss, so kann man doch

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 104 u. s. f.

[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden (1857). Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, S. 180 und 177.

[3]) Favre und Silbermann, Recherches sur les quantités de chaleur dégagée dans les actions chimiques et moléculaires, Paris 1853, S. 145 und Ann. de chim. et de phys., 1853, 3. Serie, Bd. 37, S. 406.

[4]) J. Thomsen, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 6, S. 713.

nicht eine so grosse Abweichung darauf zurückführen. Der Hauptgrund mag wohl darin zu suchen sein, dass ein Gemisch von Gas und Wasserdampf sich nicht wie ein Gemisch gleichgültiger Gase verhält. Es wird durch die geringe Uebereinstimmung der Theorie mit den Versuchsresultaten sogar sehr wahrscheinlich gemacht, dass bei der Mischung sehr löslicher Gase mit Wasserdampf und bei deren Compression molecnlare Arbeiten geleistet werden, ähnlich denen, welche bei chemischen Verbindungen stattfinden.

Die geringe Uebereinstimmung der Kirchhoff'schen Formel mit den Versuchsresultaten bei Ammoniak und schwefliger Säure macht es also sehr wahrscheinlich, dass, wenn man trockenen und nicht gesättigten Wasserdampf von niedriger Temperatur mit einem der beiden genannten Gase bei gleichem Drucke zusammenbringt, eine Volumenverminderung und Temperaturänderung eintritt, auf die in der Entwickelung der Kirchhoff'schen Formel nicht Rücksicht genommen worden ist, oder aber es muss während der Compression des Gemisches eine eigenartige Wärmeentwickelung stattfinden. Es würde leicht sein, die Richtigkeit dieser Vermuthung durch das Experiment zu controliren.

Bessere Uebereinstimmung muss man bei weniger auflöslichen Gasen erwarten, die man ohne Anwendung chemischer Hülfsmittel wieder vollkommen aus den auflösenden Flüssigkeiten vertreiben kann.

Bei den permanenten Gasen: Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff sind aber die Wärmemengen, welche entwickelt werden, so gering, dass die calorimetrischen Vorrichtungen bisher nicht empfindlich genug gewesen sind, um dieselben mit einiger Sicherheit zu messen. Vielleicht, dass es durch die Anwendung des Bunsen'schen Eiscalorimeters möglich wird, diese kleinen Grössen mit einiger Sicherheit zu bestimmen.

Nur für Kohlensäure liegt eine Messung von J. Thomsen[1]) vor, die wir benutzen wollen, um die Kirchhoff'sche Formel zu prüfen.

Thomsen fand, dass bei Auflösung von einem Molecül, also 44 Kilogrammen Kohlensäure in 1500 Molecülen, also in 27000 Kilogrammen Wasser, 5880 Calorien entwickelt werden. Die Temperatur des Versuches war 18 Grad.

Nach Bunsen's[2]) Versuchen ist der Absorptionscoefficient b (Bunsen versteht unter Absorptionscoefficient das Gasvolumen, welches bei 0^0 und 760 Millimeter Quecksilberdruck von der Volumeneinheit Flüssigkeit absorbirt wird) für Kohlensäure und Wasser:

$$b = \beta \,.\, R = 1{,}7967 - 0{,}07761 \,.\, t + 0{,}0016424\, t^2.$$

[1]) J. Thomsen, Untersuchung über die Wärmetönung beim Auflösen verschiedener fester, flüssiger und luftförmiger Körper in Wasser. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 6 (1873), S. 713.

[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1857, S. 162.

Ferner ist, wenn man für Kohlensäure:

$$g = 44, \quad R = 19{,}14, \quad t = 18$$

einsetzt:

$$Q = -\,44 \cdot \frac{19{,}14}{425} \cdot (274 + 18)^2 \cdot \frac{1}{0{,}9318} \cdot$$
$$(-\,0{,}07761 + 2\,.\,0{,}0016424\,.\,18);$$
$$Q = +\,3350.$$

Die Differenz ist auch bei Kohlensäure so bedeutend, dass man nicht daran denken kann, dieselbe den Ungenauigkeiten der Rechnung zur Last zu legen.

Kohlensäure verhält sich bei niedriger Temperatur und Atmosphärendrucke so angenähert wie ein vollkommenes Gas, dass man hier eine grössere Uebereinstimmung hätte erwarten können.

Es würde eine dankenswerthe Arbeit sein, auf experimentellem Wege den Gründen nachzuspüren, welche die Veranlassung zu diesen Differenzen sind; es ist schon im Vorhergehenden angedeutet worden, wo diese Ursachen zunächst zu vermuthen sind.

C. Auflösung fester Körper.

1. Die theoretische Formel.

Es soll jetzt der Fall untersucht werden, dass sich die Gewichtseinheit einer beliebigen, nicht flüchtigen Substanz in einer Masse M einer beliebigen, gegen den ersten Körper chemisch indifferenten Flüssigkeit auflöst. Auch hier wird es sich um die Ermittelung einer bestimmten Wärmemenge handeln.

Wir verfahren in ganz ähnlicher Weise wie vorher. Zunächst kann man ohne Weiteres die Substanz in der Flüssigkeit auflösen, nennt man $-\,Q$ die bei der Auflösung entwickelte Wärmemenge und vernachlässigt man den kleinen Betrag an äusserer Arbeit, welcher davon herrührt, dass sich das Volumen der Auflösung etwas ändert, so erhält man für die durch diesen Vorgang herbeigeführte Aenderung der inneren Energie den Ausdruck:

$$\Delta U = -\,J\,.\,Q \qquad \qquad 1)$$

Anderentheils kann man sich vorstellen, dass man durch Verminderung des Druckes die gesammte Flüssigkeit bei der Temperatur T des Versuches in sehr expandirten, überhitzten Dampf verwandelt, dass man in diesen den aufzulösenden Körper einbringt, und alsdann (immer

bei constanter Temperatur) das ganze Gemisch wiederum comprimirt, um es in den flüssigen Zustand zurückzuführen. Wir wollen die Aenderung der inneren Energie berechnen, welche durch die Vollführung dieser Reihe von Zustandsänderungen hervorgebracht wird. Wir wissen, dass dieselbe wiederum gleich dem soeben für $\varDelta U$ gefundenen Ausdrucke 1) sein muss.

Nach der vorhin (Abschnitt B, 2, Gl. 2, S. 753) entwickelten Formel wird die Verwandlung von M Gewichtseinheiten Wasser in Dampf, dessen Eigenschaften nicht wesentlich von denen eines vollkommenen Gases abweichen, von einer Aenderung der inneren Energie begleitet sein, welche gleich $\varDelta \mathfrak{U}_1$ ist, also gleich:

$$\varDelta \mathfrak{U}_1 = M \,.\, (s' - s) \,.\, T^2 \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} + M \,.\, T^2 \,. \int_{s'}^{v} \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \cdot dv \quad . \; . \quad 2)$$

Wenn wir nun voraussetzen, dass der Dampf so weit verdünnt ist, dass seine Spannkraft niedriger als die ist, welche Dämpfe der gesättigten Salzlösung bei der Temperatur T besitzen würden, so wird sich zunächst, wenn man das aufzulösende Salz in den Dampf einbringt, nicht das Mindeste auflösen können. In Folge davon wird im Anfange während der Compression lediglich eine Volumenverminderung des Dampfes stattfinden, und zwar wird dies so lange fortgehen, bis die Spannkraft des Wasserdampfes die Maximalspannung μ des Dampfes der gesättigten Lösung erreicht hat. Die hygrometrischen Untersuchungen von Regnault haben aber gezeigt, dass bei niedrigen Temperaturen die Dichte des Wasserdampfes sehr nahe gleich der theoretischen Dichte ist; ist es gestattet, daraus zu schliessen, dass unter diesen Verhältnissen der Dampf sich in seinen Eigenschaften nicht sehr wesentlich von einem vollkommenen Gase unterscheidet, so folgt hieraus, dass der erste Theil der Compression, da er bei constanter Temperatur stattfindet, von keiner Aenderung der inneren Energie begleitet sein wird. Obgleich diese Annahme nicht sehr wahrscheinlich ist, so wollen wir doch, dem Vorgange Kirchhoff's folgend, zunächst die Richtigkeit derselben voraussetzen.

Um die Aenderung der inneren Energie $\varDelta \mathfrak{U}_2$ zu ermitteln, welche während des zweiten Theiles der Compression stattfindet, während dem die Condensirung des Dampfes und die Auflösung des Körpers stattfindet, machen wir Gebrauch von der früher abgeleiteten allgemeinen Formel (Abschnitt A, Gl. 13, S. 739):

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T^2 \,.\, \left(\frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} - \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial x}\right).$$

Unter der Variabeln x wollen wir jetzt das Volumen des ganzen Gemisches verstehen. So lange noch ungelöstes Salz vorhanden ist, bleibt

die Lösung gesättigt, und so lange ist p constant und gleich μ, gleich der Spannkraft des gesättigten Dampfes, welcher aus der gesättigten Salzlösung entwickelt wird; in diesem Falle ist $\frac{p}{T} = \frac{\mu}{T}$ eine constante, von x unabhängige Grösse. Demnach wird das zweite Glied in der Klammer gleich Null und die Formel nimmt die einfachere Gestalt:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T^2 \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

an.

Da nun μ und T von x unabhängig sind, so kann man die Gleichung sofort integriren. Die Integration muss von dem Zustande an beginnen, in welchem noch kein Dampf condensirt war, das Volumen sei dann v_0, und muss bis auf den Zustand ausgedehnt werden, in dem der Dampf vollständig condensirt ist. Dann sei das Volumen des Gemisches v.

Man erhält alsdann:

$$\Delta \mathfrak{U}_2 = T^2 \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \cdot (v - v_0) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

Diese Formel ist selbstverständlich nur so lange anwendbar, als die vorhandene Flüssigkeitsmenge nicht genügt, oder nur gerade ausreicht, um alles Salz aufzulösen, sie ist dagegen nur auf einen Theil des ganzen Vorganges anwendbar, wenn man schliesslich eine verdünnte und keine gesättigte Lösung erhält. Bezeichnet u das Volumen der Gewichtseinheit Dampf der Flüssigkeit bei T Grad und bei einer Dampfspannung μ, so ist:

$$v_0 = M \cdot u.$$

Eigentlich kommt allerdings bei v_0 noch das Volumen des Salzes hinzu, dies ist jedoch, im Vergleich mit $M \cdot u$, eine so kleine Grösse, dass man dieselbe ohne wesentlichen Fehler vernachlässigen kann. Ebenso ist v, das Volumen der Lösung, im Vergleich mit v_0 so klein, dass es in einer allerdings ziemlich rohen Annäherung weggelassen werden kann. Setzt man diese Vereinfachungen ein, so ergiebt sich:

$$\Delta \mathfrak{U}_2 = - M \cdot T^2 \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \cdot u \quad \ldots \ldots \ldots \quad 5)$$

Hieraus erhält man für die gesammte Aenderung ΔU der inneren Energie den Ausdruck:

$$\Delta U = \Delta \mathfrak{U}_1 + \Delta \mathfrak{U}_2$$

$$= M \cdot T^2 \cdot \left[(s' - s) \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} + \int_{s'}^{v} \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \cdot dv - \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \cdot u \right] \quad \ldots \quad 6)$$

Wenn man diese Formel mit dem früher (Gleichung 1) gefundenen Ausdrucke für die Aenderung der inneren Energie zusammenstellt, so erhält man für die Wärmemenge — Q, welche entwickelt wird, wenn sich das Flüssigkeitsgewicht M mit Salz sättigt, die Formel:

$$-Q = \frac{M \cdot T^2}{J} \cdot \left[(s' - s) \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} + \int_{s'}^{v} \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \cdot dv - u \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \right] \qquad 7)$$

Bei der Ableitung dieser Formel ist vorausgesetzt worden, dass der Auflösungsprocess bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur stattfindet. Wenn dies der Fall ist, so weichen, wie schon vorhin erwähnt, die Eigenschaften des Wasserdampfes nicht wesentlich von denjenigen eines vollkommenen Gases ab. Da es sich hier lediglich um eine Annäherungsrechnung handelt, so wollen wir annehmen, dass es statthaft sei, vorauszusetzen, der Dampf der Lösung verhielte sich auch wie ein vollkommenes Gas. Hierdurch wird die Schlussformel wesentlich vereinfacht.

Sieht man nämlich den Dampf durchaus als ein vollkommenes Gas an, so hat man:

$$\frac{u \cdot \mu}{T} = R', \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 8)$$

oder:

$$u = \frac{R' \cdot T}{\mu}.$$

Dann ist:

$$u \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} = \frac{R' \cdot T}{\mu} \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} = R' \cdot \frac{\partial \, lognat \frac{\mu}{T}}{\partial T}.$$

In gleicher Weise ist:

$$\frac{s' \cdot p}{T} = R' \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 9)$$

und demnach:

$$s' \cdot \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} = R' \frac{T}{p} \cdot \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} = R' \cdot \frac{\partial \, lognat \frac{f}{T}}{\partial T}.$$

Ferner muss, wenn wir einmal annehmen, dass sich der Dampf wie ein vollkommenes Gas verhalte, wie schon erwähnt:

$$\int_{s'}^{v} \frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \cdot dv = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 10)$$

sein. Vernachlässigt man ausserdem das Volumen s des Wassers, welches

gegen s', das Volumen des bei T Grad gesättigten Dampfes, sehr klein ist, so erhält man, allerdings ebenfalls als eine sehr rohe Annäherung:

$$-Q = \frac{M \cdot R' \cdot T^2}{J} \cdot \left(\frac{\partial \, lognat \, \frac{f}{T}}{\partial T} - \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{T}}{\partial T} \right),$$

oder:

$$-Q = \frac{M \cdot R' \cdot T^2}{J} \cdot \frac{\partial \left(lognat \, \frac{f}{T} - lognat \, \frac{\mu}{T} \right)}{\partial T},$$

und:

$$-Q = \frac{M \cdot R' \cdot T^2}{J} \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{f}{\mu}}{\partial T},$$

oder endlich:

$$Q = \frac{M \cdot R' \cdot T^2}{J} \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T} \text{ [1]} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 11)$$

2. Die Anwendung der Kirchhoff'schen Formel auf die Bildung gesättigter Salzlösungen.

Für Bildung concentrirter Lösungen hat sich soeben die Formel:

$$Q = \frac{M \cdot R' \cdot T^2}{J} \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T}$$

ergeben.

In dieser Formel ist M die Anzahl von Gewichtseinheiten Wasser, welche nöthig ist, um bei der Temperatur T aus der Gewichtseinheit Salz eine concentrirte Salzlösung herzustellen. R' ist die bekannte Constante, welche unter Annahme, dass Wasserdampf sich wie ein vollkommenes Gas verhält, aus der Formel:

$$\frac{\mu \cdot u}{T} = R'$$

bestimmt wird. μ ist die Spannkraft der aus der gesättigten Salzlösung bei T entweichenden Dämpfe, f die Spannkraft der Dämpfe reinen Wassers bei dieser Temperatur.

Aus dieser Formel könnte man folgende Schlüsse ziehen: Wenn

[1]) Diese Formel stimmt vollständig mit der Kirchhoff'schen Gl. 23), Pogg. Ann. Bd. 103, S. 200, überein.

das Verhältniss $\frac{\mu}{f}$ mit der Temperatur wächst, so ist der partielle Differentialquotient, welcher in der Formel vorkommt, positiv. Dann ist Q positiv, d. h. bei der Bildung einer concentrirten Lösung eines Salzes wird Wärme entwickelt. Nimmt dagegen das Verhältniss $\frac{\mu}{f}$ mit wachsender Temperatur ab, so wird der Differentialquotient negativ, Q wird negativ, d. h. die Auflösung solcher Salze wird von einer Wärmeabsorption, also Abkühlung, begleitet sein.

v. Babo [1]) und Wüllner [2]) fanden, dass die Spannkräfte μ von Salzlösungen kleiner sind als die Spannkräfte des Wassers, dass somit $\frac{\mu}{f}$ ein echter Bruch ist. Sie fanden ferner, dass die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes $f - \mu$ mit der Temperatur wächst. Für einige Salze: Chlornatrium, schwefelsaures Natron, Natronhydrat wächst nach Wüllner die Verminderung in demselben Verhältnisse, als die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser wächst, so dass also die Verminderung $f - \mu$ bei allen Temperaturen derselbe Bruchtheil der Spannkraft des aus reinem Wasser entwickelten Dampfes ist, d. h.:

$$\frac{f - \mu}{f} = const. \text{ oder } \frac{\mu}{f} = const.$$

Demnach müsste bei Auflösung dieser drei Salze weder Wärme absorbirt, noch entwickelt werden.

Für andere Salze, wie z. B. Kalisalpeter, Natronsalpeter, Chlorkalium, nimmt die Verminderung $f - \mu$ mit steigender Temperatur rascher zu, als die Spannkraft f des Dampfes aus reinem Wasser, es ist:

$$\frac{f - \mu}{f} = a + b \,.\, f,$$

worin a und b positive Constante sind, oder:

$$1 - \frac{\mu}{f} = a + b \,.\, f$$

$$\frac{\mu}{f} = 1 - a - b \,.\, f.$$

$$\frac{\partial \frac{\mu}{f}}{\partial T} = - b \cdot \frac{\partial f}{\partial T}.$$

f wächst mit steigender Temperatur, demnach ist $\frac{\partial f}{\partial T}$ positiv, d. h. für Kalisalpeter, Natronsalpeter, Chlorkalium ist der Differential-

---

[1]) v. Babo, Ueber die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösung, Freiburg 1847.
[2]) Wüllner, Pogg. Ann., Bd. 103, S. 526 u. s. f.

quotient negativ; bei der Auflösung dieser Salze müsste also eine Abkühlung stattfinden.

Wiederum für andere Salze, z. B. schwefelsaures Kali, wächst die Verminderung $f - \mu$ mit steigender Temperatur weniger rasch als die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser, es ist:

$$\frac{f - \mu}{f} = a - b \, . f,$$

worin a und b wiederum positive Constante sind. Dann ist:

$$1 - \frac{\mu}{f} = a - b \, . f$$

$$\frac{\mu}{f} = 1 - a + b \, . f,$$

demnach:

$$\frac{\partial \frac{\mu}{f}}{\partial T} = b \cdot \frac{\partial f}{\partial T},$$

d. h. der Differentialquotient ist positiv.

Wenn unsere obige Formel richtig ist, müsste demnach bei Bildung einer concentrirten Lösung von Kali, Natron, Salpeter und Chlorkalium eine Abkühlung, bei Herstellung einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali eine Erwärmung stattfinden.

Die Versuche von Rüdorf [1]) bestätigen diese Schlussfolgerung nicht, wie nachstehende Tabelle beweist:

---

[1]) Rüdorf, Pogg. Ann. Bd. 122, S. 320 bis 322.

Auflösungswärmen einiger Salze nach Rüdorf.

	Gewichtstheile Salz löslich in 100 Theilen Wasser.	Gemischt wurden mit 100 Theilen Wasser:	Anfangs-temperatur beider Bestandtheile. Grad Celsius.	Temperatur nach der Auflösung. Grad Celsius.	Abkühlung. Grad Celsius.	Abkühlung durch Auflösung der Salzmenge gleich 1.
Kalisalpeter	15,5	16	+ 13,2	+ 3,0	10,2	0,64
Natronsalpeter	69,0	75	+ 13,2	− 5,3	18,5	0,25
Chlorkalium	28,6	30	+ 13,2	+ 0,6	12,6	0,42
Schwefelsaures Kali	9,9	12	+ 14,7	+ 11,4	3,0	0,25
Kochsalz	35,8	36	+ 12,6	+ 10,1	2,5	0,07
Schwefelsaures Natron	16,8	20	+ 12,5	+ 5,7	6,8	0,34

Es findet bei Auflösung sämmtlicher hier genannter Salze eine Abkühlung statt. Wir müssen hieraus schliessen, dass entweder die Voraussetzungen unserer Entwickelung unstatthaft sind, oder dass die Wüllner'schen[1]) Formeln für die Spannkräfte der Dämpfe von Salzlösungen für concentrirte Lösungen, oder für so niedrige Temperaturen, als die sind, um die es sich hier handelt, nicht mehr gültig sind. Wüllner giebt die Resultate seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen:

Die Verminderung der Spannung des Dampfes einer Salzlösung bei einer gegebenen Temperatur ist genau proportional der Menge des in einem constanten Gewichte Wasser gelösten Salzes.

[1]) Wüllner, Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfes aus wässerigen Salzlösungen. Pogg. Ann., Bd. 103, S. 529, Bd. 105, S. 58, Bd. 110, S. 564; desgl. Wüllner, Experimentalphysik, 2. Aufl., Bd. III, S. 560.

Die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch eine bestimmte Menge Salz wächst mit zunehmender Temperatur. Diese Verminderung lässt sich durch die einfache Formel:

$$f - \mu = a \,.\, f + b \,.\, f^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 12)$$

darstellen, worin a immer positiv, dagegen b (wie schon erwähnt) eine Constante ist, deren Werth je nach der Substanz bald positiv, bald gleich Null oder auch negativ sein kann.

Mit Recht ist übrigens mehrfach [1]) hervorgehoben worden, dass die Temperatur, bei der die Auflösung erfolgt, von nicht unwesentlichem Einflusse auf die Wärmemenge ist, welche bei einem Auflösungsprocesse oder bei einem chemischen Vorgange überhaupt entwickelt wird. Die Wüllner'schen Versuche und die Kirchhoff'sche Formel brauchen sich demnach nicht unbedingt zu widersprechen, da für so niedrige Temperaturen, als die sind, um die es sich hier handelt, keine Messungen der Spannkräfte der Salzlösungen vorliegen.

Nennt man z. B. — Q_{t_1} die Wärmemenge, welche absorbirt wird, wenn 1 Gewichtstheil eines Körpers A in n Gewichtstheilen einer Flüssigkeit B bei $t_1{}^0$ aufgelöst wird, bezeichnet man entsprechend mit — Q_{t_2} die Wärmemenge, welche bei demselben Auflösungsvorgange bei einer Temperatur t_2 consumirt wird und bezeichnet man mit c_p' die mittlere specifische Wärme von A, mit c_p'' die mittlere specifische Wärme von B und mit c_p''' die mittlere specifische Wärme der Lösung, alle zwischen den Temperaturgrenzen t_1 und t_2, so muss:

$$- Q_{t_1} + (n + 1) \,.\, c_p''' \,.\, (t_2 - t_1) = - Q_{t_2} + (c_p' + n \,.\, c_p'') \,.\, (t_2 - t_1)$$

sein [2]), wenn man von der geringen Wärmemenge absieht, die der durch Volumenveränderung geleisteten äusseren Arbeit entspricht.

Wenn nun — Q_{t_1} sehr klein ist, so kann es wohl vorkommen, dass:

$$- Q_{t_2} = - Q_{t_1} + ((n + 1) \,.\, c_p''' - c_p' - n \,.\, c_p'') \,.\, (t_2 - t_1)$$

gleich Null oder positiv wird, je nach der Grösse des mit $t_2 - t_1$ multiplicirten Ausdruckes.

Mit Rücksicht hierauf ist den Angaben über die Wärmeabsorption oder -Entwickelung bei Auflösung eines Salzes nur Gültigkeit für die Temperatur der Beobachtung beizumessen.

Durch die Untersuchungen von Schüller [3]), Thomsen [4]), Marignac [5]) über die specifischen Wärmen der Salzlösungen ist dargethan

---

[1]) Man sehe z. B. Berthelot, Principes généraux de la thermochimie. Ann. de chim. et de phys. 5. Serie, Bd. IV, S. 8 u. s. f.; zuerst in: Recherches de thermochimie auch in Ann. de chim. et de phys. 4. Serie, Bd. VI, S. 304 (1865).

[2]) Dieselbe Relation ist schon früher von Kirchhoff und später ganz selbstständig auch von Pfaundler und J. Thomsen entwickelt worden.

[3]) Pogg. Ann. Bd. 136, S. 70 bis 88 (1869).

[4]) Pogg. Ann. Bd. 142, S. 337 bis 379 (1871).

[5]) Ann. de chim. et de phys. 4. Serie, Bd. XXII, S. 385.

worden, dass die specifische Wärme der Salzlösungen fast immer kleiner als die des Salzes und des Lösungswassers, d. h. dass:

$$c_p' + n \cdot c_p'' > (1 + n) \cdot c_p'''$$

ist.

Wenn die Auflösung eines Salzes bei einer bestimmten Temperatur Wärme absorbirt, so nimmt mit zunehmender Temperatur diese Absorption stetig ab, kann schliesslich Null werden und endlich in eine Wärmeentwickelung übergehen. Berthelot hat hiervon mehrere Beispiele angeführt.

Ehe wir uns jedoch zu weiteren Anwendungen der Formeln auf die Resultate von Experimentaluntersuchungen wenden, wollen wir zunächst sowohl die auf die Wärmeerscheinungen [1]) bei Herstellung gesättigter Lösungen, als die auf die Wärmeabsorption bei Entstehung verdünnter Lösungen bezüglichen Formeln etwas umgestalten, respective neu entwickeln.

3. Die Formeln für die Bildung verdünnter Salzlösungen.

Wir nehmen jetzt an, die Gewichtsmenge M der Flüssigkeit, welche zur Auflösung der Gewichtseinheit Salz verwendet wird, sei so gross, dass eine verdünnte Lösung entsteht. Dann muss man in der Aenderung der inneren Energie, welche durch die Compression des Gemisches von Dampf und Salz entsteht, zwei Abschnitte unterscheiden. Der erste geht von dem Zeitpunkte an, in welchem die erste kleinste Dampfmenge eben condensirt wird, bis zu dem Augenblicke, in welchem das letzte Salztheilchen gelöst worden ist; innerhalb dieses Abschnittes hat man es immer mit einer concentrirten Salzlösung zu thun, demnach gilt während desselben die vorige Formel 4):

$$\varDelta \mathfrak{U}_2 = T^2 \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \cdot (v_1 - v_0), \quad \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

worin v_0 das Anfangsvolumen des Gemisches und v_1 das Volumen des Gemisches in dem Augenblicke ist, in welchem das letzte Salztheilchen gelöst worden ist. Der zweite Abschnitt beginnt mit dem Ende des vorigen und endet, wenn aller Dampf in Flüssigkeit verwandelt ist.

Dann handelt es sich um eine Verdünnung der vollkommen concentrirten Lösung und nunmehr ist ψ, die Spannkraft des Dampfes der Lösung, gleichzeitig Function von T und von x, wenn x das Gewicht

[1]) Die Wärmeerscheinungen bei Auflösungen, Mischungen und chemischen Processen werden nach dem Vorgange von J. Thomsen unter dem Namen Wärmetönung zusammengefasst.

des condensirten Dampfes ist; denn nach **Babo**'s und **Wüllner**'s Versuchen ist ψ bekanntlich von der Temperatur und dem Grade der Concentration abhängig. Wir machen dann abermals von der vollständigen Formel (Abschnitt A, Gl. 14, S. 739) Gebrauch:

$$\Delta U = T^2 \cdot \int_{x_1}^{M} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial T} - \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial x} \right) \cdot dx$$

und verstehen in derselben, wie schon erwähnt, unter x das Gewicht des condensirten Wassers und unter x_1 das Gewicht Wasser, welches nöthig ist, um die Gewichtseinheit Salz aufzulösen; M dagegen möge die gesammte Wassermenge bedeuten, in welcher die Gewichtseinheit Salz schliesslich gelöst werden soll.

Bleiben wir bei der Annahme, von der wir ausgegangen sind, dass man voraussetzen dürfe, die Dämpfe richten sich bei niedrigen Temperaturen nach dem Ausdehnungsgesetze vollkommener Gase, so lassen sich die Formeln beträchtlich vereinfachen und führen für die bei der Lösung entwickelte Wärmemenge auf einen Ausdruck, welcher leicht auf experimentellem Wege controllirt werden kann.

$\Delta \mathfrak{U}_1$, die Aenderung der inneren Energie, welche nöthig war, um das Wassergewicht M in vollkommenes Wassergas zu verwandeln, hat folgende Grösse (C, Gl. 2, S. 764):

$$\Delta \mathfrak{U}_1 = M . (s' - s) . T^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{f}{T}}{\partial T} \right)_{T = const.} + M . T^2 . \int_{s'}^{V} \left(\frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T} \right)_{T = const.} \cdot dv.$$

Mit Rücksicht auf die Formeln 8), 9), 10) und die Rechnungen auf Seite 767 ergiebt sich:

$$\Delta \mathfrak{U}_1 = M . R . T^2 \cdot \frac{\partial \ lognat \frac{f}{T}}{\partial T} \quad \ldots\ldots \quad 13)$$

Auch der zweite Ausdruck (Formel 4):

$$\Delta \mathfrak{U}_2 = T^2 \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \cdot (v_1 - v_0)$$

kann in eine einfachere Gestalt gebracht werden, wenn man wiederum das Volumen des Salzes und das der Flüssigkeit, welche nöthig ist, um das Salz gerade zu lösen, gegen das Volumen des Dampfes vernachlässigt. Diese Annahme wird aber nur dann statthaft sein, wenn man es schliesslich mit sehr verdünnten Lösungen zu thun hat. Dann ist:

$$v_1 = M . u - x_1 . u \text{ und } v_0 = M . u,$$

wenn mit u das specifische Volumen des Dampfes bei der Temperatur T und dem Drucke μ bezeichnet wird.

Daraus folgt:

$$v_1 - v_0 = - x_1 \,.\, u \,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\, 14)$$

Ausserdem ist aber gemäss unserer Annahme (S. 774, Z. 11 v. o.):

$$\frac{u \,.\, \mu}{T} = R, \,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,. 15)$$

oder:

$$u = \frac{R \,.\, T}{\mu}$$

und folglich, wenn man dies in den Ausdruck für $\varDelta \mathfrak{U}_2$ einsetzt:

$$\varDelta \mathfrak{U}_2 = - x_1 \,.\, R \,.\, T^2 \cdot \frac{1}{\frac{\mu}{T}} \cdot \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T},$$

oder:

$$\varDelta \mathfrak{U}_2 = - x_1 \,.\, R \,.\, T^2 \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{T}}{\partial T} \,.\,.\,.\,.\,.\, 16)$$

Den Betrag von $\varDelta \mathfrak{U}_3$ müssen wir direct berechnen. Wir wollen das Volumen der gebildeten Lösung mit ε und mit y das Volumen der Gewichtseinheit Dampf unter dem Drucke ψ bei der Temperatur T bezeichnen; dann ist:

$$v = \varepsilon + (M - x) \,.\, y \,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\, 17)$$

Da wir aber einmal angenommen haben, dass sich die Dämpfe der Salzlösungen ebenfalls wie vollkommene Gase verhalten, so ist:

$$\frac{y \,.\, \psi}{T} = R \,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,. 18)$$

Demnach muss:

$$v = \varepsilon + (M - x) \cdot \frac{R \,.\, T}{\psi} \,.\,.\,.\,.\,.\,.\,. 19)$$

sein. Hieraus folgt, wenn man die verhältnissmässig geringen Aenderungen von ε vernachlässigt:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{R \,.\, T}{\psi} + (M - x) \,.\, R \cdot \frac{\partial \frac{T}{\psi}}{\partial x} \,.\,.\,.\,.\,. 20)$$

und:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = (M - x) \,.\, R \cdot \frac{\partial \frac{T}{\psi}}{\partial T} \,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,. 21)$$

Wenn man dies in Formel 14), Abschnitt A, einsetzt, so erhält man:

$$\varDelta \mathfrak{U}_3 = T^2 \cdot \int_{x_1}^{M} \Bigg[- \frac{R \, . \, T}{\psi} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial T}$$

$$+ (M - x) \, . \, R \, . \left(\frac{\partial \frac{T}{\psi}}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial T} - \frac{\partial \frac{T}{\psi}}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial x} \right) \Bigg] . dx.$$

Das letzte Glied fällt aber weg, denn es ist:

$$\frac{\partial \frac{T}{\psi}}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial T} - \frac{\partial \frac{T}{\psi}}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial x} = \frac{\partial \frac{T}{\psi}}{\partial x} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial T}$$

$$- \frac{\partial \frac{T}{\psi}}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial T} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial x} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 22)$$

Ausserdem ist:

$$R \cdot \frac{1}{\frac{\psi}{T}} \cdot \frac{\partial \frac{\psi}{T}}{\partial T} = R \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{T}}{\partial T} \quad \ldots \ldots \quad 23)$$

Durch Einführung dieser beiden Gleichungen 22) und 23) ergiebt sich:

$$\varDelta \mathfrak{U}_3 = - R \, . \, T^2 \int_{x_1}^{M} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{T}}{\partial T} \cdot dx.$$

Demnach wird die gesuchte Wärmemenge mit Hülfe der Gleichung:

$$- J \, . \, Q = \varDelta \mathfrak{U}_1 + \varDelta \mathfrak{U}_2 + \varDelta \mathfrak{U}_3 \quad \ldots \ldots \quad 24)$$

bestimmt werden können. Es ist:

$$- J \, . \, Q = R \, . \, T^2 \, . \left(M \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{f}{T}}{\partial T} - x_1 \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{T}}{\partial T} \right.$$

$$\left. - \int_{x_1}^{M} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{T}}{\partial T} \cdot dx \right).$$

Hierfür kann man auch schreiben:

$$-J \cdot Q = R \cdot T^2 \cdot \left(-x_1 \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{T}}{\partial T} + x_1 \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{f}{T}}{\partial T} \right.$$

$$\left. + (M - x_1) \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{f}{T}}{\partial T} - \int\limits_{x_1}^{M} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{T}}{\partial T} \cdot dx \right).$$

Da aber:

$$x_1 \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{T}}{\partial T} - x_1 \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{f}{T}}{\partial T} = x_1 \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T}$$

$$= \int\limits_{0}^{x_1} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T} \cdot dx \quad \ldots \ldots \ldots \quad 25)$$

und auch:

$$(M - x_1) \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{f}{T}}{\partial T} = \int\limits_{x_1}^{M} \frac{\partial \, lognat \, \frac{f}{T}}{\partial T} \cdot dx \quad \ldots \quad 26)$$

ist, so ergiebt sich:

$$J \cdot Q = R \cdot T^2 \cdot \left(\int\limits_{0}^{x_1} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T} \cdot dx + \int\limits_{x_1}^{M} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{f}}{\partial T} \cdot dx \right) \quad 27)$$

Aber auch diesen Ausdruck kann man schliesslich noch einfacher schreiben, nämlich:

$$J \cdot Q = R \cdot T^2 \cdot \int\limits_{0}^{M} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{f}}{\partial T} \cdot dx, \quad \ldots \ldots \quad 28)$$

wobei man nur zu beachten hat, dass von $x = 0$ bis $x = x_1$ die Spannkraft ψ constant, gleich μ, d. h. gleich der Spannkraft der concentrirten Salzlösung ist.

4. Umgestaltung der Auflösungsformeln für Salze und Vergleich derselben mit Versuchsergebnissen.

Zunächst kann man die Grösse R beseitigen. Da wir einmal annehmen, dass sich der Wasserdampf und der Dampf der Lösungen unter den hier vorliegenden Verhältnissen wie ein vollkommenes Gas verhalten, so ist:

$$R = \frac{u \cdot f}{T},$$

worin u das specifische Volumen des bei T Grad gesättigten Wasserdampfes ist. Hierdurch nimmt die Formel (Gl. 11, S. 768) folgende Gestalt an:

$$Q_1 = \frac{M \cdot u \cdot T \cdot f}{J} \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T} \quad \ldots \ldots \quad 29)$$

Die Formel 27) (Seite 777) für die Bildung einer verdünnten Lösung, welche in M Gewichtstheilen Wasser einen Gewichtstheil Salz enthält, geht über in:

$$Q_2 = \frac{u \cdot f \cdot T}{J} \cdot \left(x_1 \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T} + \int_{x_1}^{M} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{f}}{\partial T} \cdot dx \right) . \quad 30)$$

Hierin ist x_1 wiederum die Gewichtsmenge Wasser, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit Salz bei T Grad aufzulösen.

Aus diesen beiden Formeln kann man sehr leicht weitere ableiten, welche für Vergleichung der theoretischen Resultate mit den aus experimentellen Untersuchungen folgenden Zahlen ebenfalls sehr geeignet sind.

Durch Subtraction der Formeln würde man nämlich die Wärmemenge Q_3 finden:

$$Q_3 = Q_2 - Q_1, \quad \ldots \ldots \ldots \quad 31)$$

welche entwickelt würde, wenn man eine gesättigte Lösung der Gewichtseinheit Salz dadurch in eine verdünnte Salzlösung verwandelte, dass $M - x_1$ Gewichtseinheiten Wasser hinzugefügt werden.

Endlich würde:

$$Q_4 = \frac{u \cdot f \cdot T}{J} \cdot \int_{M'}^{M} \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{f}}{\partial T} \cdot dx \quad \ldots \ldots \quad 32)$$

diejenige Wärmemenge sein, welche entwickelt würde, wenn man eine verdünnte Lösung von einem Gewichtstheil Salz in M' Gewichtstheilen Flüssigkeit mit $M - M'$ Gewichtstheilen Flüssigkeit weiter verdünnte.

Zunächst gestattet die letzte Formel eine einfache Anwendung. Nach Versuchen von v. Babo strebt bei wachsender Verdünnung das Verhältniss $\frac{\psi}{f}$ einem constanten Werthe zu, der unabhängig von der Temperatur ist. Hieraus folgt, dass für stark verdünnte Lösungen $Q_4 = 0$ werden muss, da der partielle Differentialquotient unter dem Integralzeichen sich dem Werthe Null nähert.

$Q_4 = 0$ bedeutet aber, dass bei weiterer Verdünnung ohnehin schon verdünnter Lösungen die Wärmeentwickelung oder -Absorption abnimmt und sich dem Werthe Null nähert; dies aber ist eine Thatsache, welche schon längst bekannt und durch die sorgfältigen Untersuchungen J. Thomsen's [1]) bestätigt worden ist.

So giebt z. B. J. Thomsen an, dass bei Verdünnung einer Lösung von einem Molecül schwefelsauren Natrons auf 50 Molecüle Wasser mit a Molecülen Wasser folgende Wärmemengen absorbirt werden:

a	Calorien.
50	— 670
100	— 1090
350	— 1300
555	— 1350

Demnach würden, wenn eine Lösung von 1 Molecül schwefelsauren Natrons auf 50 Molecüle Wasser mit 100 Molecülen Wasser verdünnt wird, noch 420 Wärmeeinheiten absorbirt werden, wenn man dagegen eine Lösung von 1 Molecül Salz auf 400 Molecüle Wasser mit 100 Molecülen Wasser verdünnte, so würden nur 25 Calorien absorbirt werden. — Man ersieht aus diesen und ähnlichen Thomsen'schen Zahlen, dass in der That mit wachsender Verdünnung die Wärmeentwickelung sich der Grenze Null nähert.

Es befindet sich also hier die Theorie mit den Ergebnissen der Versuche von v. Babo und Thomsen in Uebereinstimmung [2]).

Auf einige andere Uebereinstimmungen, welche sich ergeben, wenn man die Kirchhoff'schen Formeln auf die Wüllner'schen Spannkrafts-

---

[1]) Julius Thomsen (Kopenhagen), Untersuchungen über die Wärmetönung beim Auflösen verschiedener fester, flüssiger und luftförmiger Körper in Wasser. Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft, Bd. 6, S. 710 bis 719.

[2]) Es besteht allerdings zwischen diesem Resultate und den Versuchsergebnissen Wüllner's ein Widerspruch, der durch Controlarbeiten aufgeklärt werden muss. Wir verweisen auf die Controverse zwischen Wüllner und Kirchhoff. Pogg. Ann. Bd. 104, S. 612, Pogg. Ann. Bd. 105, S. 478 und Pogg. Ann. Bd. 106, S. 322.

untersuchungen und die Person'schen[1]) Arbeiten über die bei Auflösungserscheinungen entwickelten Wärmemengen anwendet, hat Moutier[2]) aufmerksam gemacht.

Wie schon vorhin erwähnt, giebt Wüllner die Resultate seiner Versuche in der Form:

$$\delta = a \,.\, f + b \,.\, f^2,$$

worin δ die Verminderung bezeichnet, welche die Spannkraft f reinen Wasserdampfes für jede Gewichtseinheit von in 100 Theilen Wasser gelöstem Salze erleidet.

Drückt man durch μ die Spannung des Dampfes einer Lösung aus, welche aus einem Gewichtstheile Salz und M Gewichtstheilen Wasser besteht, so hat man:

$$f - \mu = \frac{100}{M} \cdot (a \,.\, f + b \,.\, f^2),$$

und hieraus folgt:

$$\frac{\mu}{f} = 1 - \frac{100}{M} \cdot (a + b \,.\, f).$$

Betrachten wir nun zunächst die gesättigten Lösungen, so ist die Quantität Wasser M, welche gerade zur Auflösung der Gewichtseinheit Salz nöthig ist, eine Function der Temperatur. Nennen wir g das Gewicht Salz, welches sich bei T Grad in 100 Theilen Wasser löst, so findet man die zur Auflösung von einem Gewichtstheile Salz nöthige Wassermenge M durch die Proportion:

$$100 : M = g : 1,$$

mithin ist:

$$M = \frac{100}{g},$$

und wenn man diesen Werth von M oben in die vorletzte Gleichung einführt, so erhält man:

$$\frac{\mu}{f} = 1 - g \,.\, (a + b \,.\, f).$$

Wird dieser Werth in die Formel 29) eingesetzt, so ergiebt sich:

$$Q_1 = \frac{100 \,.\, u \,.\, T \,.\, f}{g \,.\, J} \cdot \frac{\partial \, lognat \, \{1 - g \,.\, (a + b \,.\, f)\}}{\partial T},$$

und, wenn man die angedeutete Differentiation ausführt:

$$Q_1 = - \frac{100 \,.\, u \,.\, T \,.\, f}{J \,.\, \{1 - g \,.\, (a + b \,.\, f)\}} \cdot \left[\frac{a + b \,.\, f}{g} \cdot \frac{\partial g}{\partial T} + b \cdot \frac{\partial f}{\partial T}\right].$$

---

[1]) Person, Ann. de Chim. et de Phys., 3. Serie, Bd. 33, S. 449.

[2]) Moutier, Ann. de Chim. et de Phys., 4. Serie, Bd. 28, S. 515 und hieraus in: Chemisches Centralblatt: Ueber die Auflösungswärme der Salze, 4. Folge, 4. Jahrgang (1873), S. 344 bis 351.

Nach der bekannten für Dämpfe gültigen Thomson'schen Gleichung (V, B, Gl. 25, S. 614) ist aber:

$$\frac{r}{T} = \frac{s' - s}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T},$$

oder, da wir hier für s' den Buchstaben u gebraucht haben, und da wir s, das specifische Volumen des Wassers, immer gegen u, das specifische Volumen des Dampfes, vernachlässigt haben, so finden wir:

$$\frac{u \cdot T}{J} = r \cdot \frac{1}{\frac{\partial f}{\partial T}}.$$

Demnach ist:

$$Q_1 = -\frac{100 \cdot r}{1 - g \cdot (a + b \cdot f)} \cdot \frac{f}{\frac{\partial f}{\partial T}} \cdot \left[\frac{a + b \cdot f}{g} \cdot \frac{\partial g}{\partial t} + b \cdot \frac{\partial f}{\partial t}\right]. \quad 33)$$

Die Wärmemenge, welche absorbirt wird, wenn eine so verdünnte Lösung entsteht, dass auf 1 Gewichtstheil Salz schliesslich m Gewichtstheile Wasser vorhanden sind, besteht aus der obigen Wärmemenge Q_1 und derjenigen Wärmemenge Q_3 (Gl. 31, S. 777), welche entwickelt wird, wenn man die gebildete gesättigte Lösung mit $m - M$ Gewichtstheilen Wasser verdünnt. Es ist aber:

$$Q_3 = \frac{u \cdot f \cdot T}{J} \cdot \int_M^m \frac{\partial \, lognat \, \frac{\psi}{f}}{\partial T} \cdot dx.$$

Setzt man hierin für $\frac{\psi}{f}$ seinen Werth ein:

$$\frac{\psi}{f} = 1 - \frac{100}{x} \cdot (a + b \cdot f),$$

so lässt sich, da x von T unabhängig ist, die unter dem Integralzeichen angedeutete Differentiation ausführen; es ist:

$$\frac{\partial \, lognat \left[1 - \frac{100}{x} \cdot (a + b \cdot f)\right]}{\partial T} = -\frac{\frac{100}{x} \cdot b \cdot \frac{\partial f}{\partial T}}{1 - \frac{100}{x} \cdot (a + b \cdot f)}.$$

Hierdurch ergiebt sich:

$$Q_3 = -\frac{100 \cdot u \cdot f \cdot T \cdot b}{J} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \int_M^m \frac{dx}{x - 100 \cdot (a + b \cdot f)},$$

und wenn man ausintegrirt:

$$Q_3 = -\frac{100\,.\,u\,.\,f\,.\,T\,.\,b}{J}\cdot\frac{\partial f}{\partial T}\cdot lognat\,\frac{m - 100\,.\,(a + b\,.\,f)}{M - 100\,.\,(a + b\,.\,f)}.$$

Wenn man wiederum die Thomson'sche Gleichung:

$$\frac{u\,.\,T\cdot\frac{\partial f}{\partial T}}{J} = r$$

substituirt, ergiebt sich:

$$Q_3 = -100\,.\,r\,.\,b\,.\,f\,.\,lognat\,\frac{m - 100\,.\,(a + b\,.\,f)}{M - 100\,.\,(a + b\,.\,f)}\quad .\quad .\quad 34)$$

In der Formel von Wüllner für Salpeterlösungen ist:

$$a = 0{,}00196 \quad b = 0{,}0000018.$$

Nach den Regnault'schen Versuchen (man sehe die Tabelle für gesättigten Wasserdampf auf S. 588) ist für $T = 274 + 5^0$:

$$r = 603{,}0 \quad f = 6{,}53 \quad \frac{\partial f}{\partial T} = 0{,}450 \quad \frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{f} = 0{,}0689.$$

Nach den Versuchen von Gay-Lussac lösen sich von salpetersaurem Kali[1]) in 100 Theilen Wasser:

	t	g	Δg	$\frac{\Delta g}{\Delta t}$	M
bei . .	$0{,}0^0$	13,3 Thle. Salz			7,6
			3,6	0,62	
bei . .	$5{,}0^0$	16,7 „ „			6,0
			5,5	0,82	
bei . .	$11{,}7^0$	22,2 „ „			4,5

Hieraus sind die nebenstehenden Werthe von M nach der Formel:

$$M = \frac{100}{g}$$

berechnet.

Demnach ist für 5^0 $M = 6{,}0$; nimmt man ferner an, dass sich $\frac{\Delta g}{\Delta t}$ proportional der Temperatur ändert, so ist für 5^0:

$$\frac{\partial g}{\partial T} = \frac{\Delta g}{\Delta t} = 0{,}71.$$

Setzt man dies ein, so hat man für $T = 274 + 5$, wenn $m = 20$ ist, d. h., wenn man bei 5^0 ein Kilogramm Salz in 20 Kilogramm Wasser löst:

---

[1]) Für ähnliche Rechnungen können auch die Zahlen von Maumené (Comptes Rendus, Bd. 58, S. 81) für die Löslichkeit von Natronsalpeter, die von Alluard (Comptes Rendus, Bd. 59, S. 500), für die Löslichkeit von einfach chromsaurem Kali, saurem chromsaurem Kali, Chlorammonium, oxalsaurem Kali, Oxalsäure etc. benutzt werden.

$$Q_1 = -\frac{100\;.\;603{,}0}{1 - 16{,}7\;.\;0{,}00196 + 0{,}0000018\;.\;6{,}53}\cdot\frac{1}{0{,}0689}$$
$$\cdot\left[\frac{0{,}00196 + 0{,}0000018\;.\;6{,}53}{16{,}7}\cdot 0{,}71 + 0{,}0000018\;.\;0{,}45\right]\cdot$$

$$Q_3 = -\;100\;.\;603{,}0\;.\;0{,}0000018\;.\;6{,}53$$
$$.\;lognat\;\frac{20 - 100\;.\;(0{,}00196 + 0{,}0000018\;.\;6{,}53)}{6{,}0 - 100\;.\;(0{,}00196 + 0{,}0000018\;.\;6{,}53)}\cdot$$

Hieraus findet man für die bei Auflösung von 1 Kilogramm Salz in 20 Kilogramm Wasser absorbirte Wärme:

$$Q = Q_1 + Q_3 = 76{,}12 + 0{,}52 = 76{,}6 \text{ Calorien.}$$

Person hat nun gefunden, dass bei Auflösung von 1 Kilogramm Salpeter im zwanzigfachen Gewichte Wasser bei 5,7 Grad 86,4 Wärmeeinheiten absorbirt werden.

Allerdings ist die Differenz nicht unbeträchtlich. Berücksichtigt man jedoch:

1) dass die Daten von drei verschiedenen Versuchsreihen mit Salpeter in die Rechnung eingehen (Wüllner, Person, Gay-Lussac), von denen sich vielleicht jede auf ein etwas anders beschaffenes Präparat bezieht,
2) dass zumal die Versuche von Gay-Lussac über die Auflösung von Salzen wahrscheinlich mit nicht unwesentlichen Fehlern behaftet sind,
3) dass die Formel von Wüllner eine empirische ist, welche eigentlich nur zwischen 38° und 100° gilt,

so wird man zugeben müssen, dass die Kirchhoff'sche Formel diesmal Resultate giebt, welche mit den Ergebnissen der Experimente im Einklange sind.

Wir haben übrigens hier eines von den Beispielen berechnet, welche gerade besonders geringe Uebereinstimmung zeigen. Moutier[1]) berechnet einige andere Fälle, welche weitaus kleinere Differenzen ergeben.

Für t_0 und $m = 10$ findet Moutier z. B. nach der Kirchhoff'schen Formel: 76,6, während nach Versuchen von Person $Q = 80{,}5$ sein sollte[2]).

---

1) Chemisches Centralblatt, 4. Folge (1873), 4. Bd., S. 350.

2) Für weitere Vergleichungen würden sich auch die experimentellen Arbeiten von Winkelmann, Ueber den Wärmeverbrauch beim Auflösen von Salzen etc. Pogg. Ann. Bd. 149, S. 1 bis 32 eignen.

D. Ueber die Wärmeentwickelung bei Mischung von Flüssigkeiten.

Die aus den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie fliessenden Formeln sind auch auf die bei Mischung von Flüssigkeiten entwickelten oder abgegebenen Wärmemengen mit Erfolg angewendet worden. Kirchhoff[1]) hat z. B. auf diese Weise die Spannungen verschiedener Mischungen von Schwefelsäuremonohydrat und Wasser berechnet und gefunden, dass die auf diese Weise bestimmten Zahlen mit den Messungen Regnault's genügend übereinstimmen. Auf alle Flüssigkeitsgemische, deren Dampf ohne wesentlichen Fehler als reiner Wasserdampf angesehen werden kann, darf ohne Weiteres die frühere Formel (VI, C, Gl. 28, S. 777):

$$Q = \frac{R \cdot T^2}{J} \cdot \int_0^m \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T} \cdot dx$$

angewendet werden. Hieraus ergiebt sich zunächst durch Differentiation nach x:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{R \cdot T^2}{J} \cdot \frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T},$$

und wenn man auf den partiellen Differentialquotienten reducirt:

$$\frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T} = \frac{J}{R \cdot T^2} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x}.$$

Die Grösse $\frac{\partial Q}{\partial x}$ lässt sich mit Hülfe einer von Thomsen aus seinen calorimetrischen Untersuchungen abgeleiteten Formel für Schwefelsäure leicht berechnen. Bezeichnet nämlich Q' die Wärmemenge, die bei der Mischung von einem Aequivalente Schwefelsäurehydrat mit x Aequivalenten Wasser frei wird, so ist nach Thomsen[2]):

---

1) Kirchhoff, Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure. Pogg. Ann. Bd. 104, S. 612 bis 625.

2) In neuerer Zeit hat Thomsen auch für Salpetersäure, Salzsäure etc. ähnliche Formeln gegeben, welche ihrerseits nun ebenfalls zu solchen Untersuchungen wie die Kirchhoff'schen benutzt werden können. Man sehe z. B. Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft, Bd. 6, S. 697. Auch die Formel für Schwefelsäure enthält in einer neueren Arbeit (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft, Bd. 3, S. 496) etwas andere Constanten.

$$Q' = \frac{x}{x + 1{,}7446} \cdot 177{,}1,$$

wenn die Wärmemenge als Einheit dient, die nöthig ist, um eine Wassermasse, deren Gewicht gleich dem Gewichte eines Aequivalentes Schwefelsäurehydrat ist, um einen Grad der hunderttheiligen Scala zu erwärmen. Demnach ist [1]:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{98}{18} \cdot \frac{\partial Q'}{\partial x},$$

oder:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{98}{18} \cdot \frac{1{,}7446 \,.\, 177{,}1}{(x + 1{,}7446)^2}.$$

Ferner macht Kirchhoff darauf aufmerksam, dass die bei Mischung von Schwefelsäurehydrat und Wasser entwickelte Wärmemenge Q wahrscheinlich wenig mit der Temperatur veränderlich ist, so dass man angenähert $\frac{\partial Q}{\partial x}$ als eine von T unabhängige Grösse ansehen könne.

Ist nämlich Q die Wärmemenge, welche frei wird, wenn die Massen m_1 und m_2 zweier Flüssigkeiten gemengt werden und das Gemisch auf die Anfangstemperatur abgekühlt wird, und sind c_1 und c_2 die specifischen Wärmen der Flüssigkeit und C die des Gemisches, so lässt sich $\frac{\partial Q}{\partial T}$ aus diesen Grössen bestimmen.

Es mögen:

$$c_1 \,.\, m_1 = q_1$$
$$c_2 \,.\, m_2 = q_2$$
$$C \,.\, (m_1 + m_2) = q_3$$

die Wasserwerthe der beiden Flüssigkeiten und des Gemisches sein.

Nehmen wir nun an, wir mischen die beiden Flüssigkeiten bei der Temperatur t, so geben sie die Wärmemenge Q_t ab; erwärmen wir hierauf das Gemisch bis t' Grad, so ist hierzu eine Wärmemenge nöthig, welche gleich:

$$(m_1 + m_2) \,.\, \int_t^{t'} C \,.\, dt$$

ist.

Der gesammte Wärmeaufwand ist demnach:

$$(m_1 + m_2) \,.\, \int_t^{t'} C \,.\, dt - Q_t.$$

---

[1]) C. Neumann, Ueber die mechanische Energie der Schwefelsäure, Ber. d. Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften, 1869, S. 213 bis 220, hat nach derselben Formel die Energie eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser berechnet.

Erwärmt man dagegen die beiden Flüssigkeiten vor ihrer Mischung von t auf t' Grad, so wird hierbei die Wärmemenge:

$$\int_t^{t'} (m_1 \,.\, c_1 + m_2 \,.\, c_2) \,.\, dt$$

consumirt, bei der Mischung wird dann die Wärmemenge $Q_{t'}$ entwickelt, so dass sich in diesem Falle der gesammte Wärmeconsum auf:

$$\int_t^{t'} (m_1 \,.\, c_1 + m_2 \,.\, c_2) \,.\, dt - Q_{t'}$$

stellt.

Da Anfangs- und Endzustand in beiden Fällen derselbe ist, eine äussere Arbeit entweder gar nicht geleistet wird, oder, wenn man auf die Volumencontraction des Gemisches keine Rücksicht nimmt, in beiden Fällen gleich ist, so muss:

$$(m_1 + m_2) \,.\int_t^{t'} C \,.\, dt - Q_t = \int_t^{t'} (m_1 \,.\, c_1 + m_2 \,.\, c_2) \,.\, dt - Q_{t'}$$

sein. Hieraus folgt:

$$Q_{t'} - Q_t = \int_t^{t'} \{m_1 \,.\, c_1 + m_2 \,.\, c_2 - (m_1 + m_2) \,.\, C\} \,.\, dt \text{ [1]}.$$

Nimmt man nun an, dass die Temperatur t' nur um eine unendlich kleine Grösse von t verschieden ist, so findet man:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = m_1 \,.\, c_1 + m_2 \,.\, c_2 - (m_1 + m_2) \,.\, C.$$

Nach Versuchen von Person ist für Wasser und Schwefelsäurehydrat:

Wasser.		Schwefelsäure.		Gemisch.
$m_1 = 0{,}3158$	$c_1 = 1$	$m_2 = 1$	$c_2 = 0{,}3295$	$C = 0{,}4534$
$m_1 = 0{,}9608$	$c_1 = 1$	$m_2 = 1$	$c_2 = 0{,}3295$	$C = 0{,}5851$

Hieraus findet man für diese beiden Fälle:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 0{,}0486$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 0{,}142.$$

Nach der Thomsen'schen Formel findet man für diese beiden Fälle:

[1]) Es ist dieselbe Formel, welche schon auf S. 772 von uns entwickelt worden ist.

$$Q = 87{,}88$$
$$Q = 132{,}8.$$

Man erkennt, dass in der That die Veränderung, welche Q erleidet, wenn sich die Temperatur ändert, gegen die Grösse von Q sehr gering ist, so dass man ohne wesentlichen Fehler in diesem Falle Q als eine von der Temperatur unabhängige Grösse ansehen kann.

Wenn man nun die betreffenden Zahlwerthe einsetzt, so erhält man:

$$\frac{\partial \, lognat \, \frac{\mu}{f}}{\partial T} = \frac{49{,}01}{T^2} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x},$$

und wenn man mit Rücksicht darauf, dass Q und somit auch $\frac{\partial Q}{\partial t}$ bei einer Integration nach T als eine Constante angesehen werden kann, die Integration ausführt, so erhält man:

$$lognat \, \frac{\mu}{f} = Const - \frac{49{,}01}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x},$$

oder, wenn man Briggs'sche Logarithmen einführt und auf μ reducirt:

$$log \, \mu = Const - \frac{21{,}28}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} + log \, f.$$

Die Constante ist für jedes Gemisch aus dem grössten der von Regnault beobachteten Werthe von μ berechnet. Nachfolgende Tabelle zeigt die Uebereinstimmung für drei Gemische.

Spannkräfte von Schwefelsäuregemischen.

I. $SO_4H_2 + H_2O$.

Temperatur. ⁰ C.	u		Differenz.
	beobachtet von Regnault. mm	berechnet von Kirchhoff. mm	
8,48	0,11	0,02	+ 0,09
16,83	0,16	0,04	+ 0,12
25,09	0,17	0,08	+ 0,09
33,51	0,26	0,16	+ 0,10
41,90	0,35	0,29	+ 0,06
52,39	0,68	0,62	+ 0,06

II. $SO_4H_2 + 4H_2O$.

Temperatur. ⁰ C.	beobachtet von Regnault. mm	berechnet von Kirchhoff. mm	Differenz.
7,13	1,54	1,50	+ 0,04
11,01	1,99	1,98	+ 0,01
13,61	2,39	2,38	+ 0,01
16,94	3,05	3,00	+ 0,05
19,66	3,66	3,61	+ 0,05
22,91	4,50	4,49	+ 0,01
26,75	5,74	5,75	— 0,01
29,82	6,97	6,99	— 0,02
32,68	8,37	8,34	+ 0,03
35,73	10,06	10,02	+ 0,04
41,12	13,77	13,76	+ 0,01

III. $SO_4H_2 + 11H_2O$.

Temperatur. ⁰ C.	beobachtet von Regnault. mm	berechnet von Kirchhoff. mm	Differenz.
6,62	5,12	4,98	+ 0,14
10,05	6,46	6,30	+ 0,16
12,95	7,85	7,65	+ 0,20
16,75	9,99	9,80	+ 0,19
19,79	12,15	11,90	+ 0,25
18,66	11,36	11,08	+ 0,28
22,31	14,17	13,91	+ 0,26
23,76	15,53	15,22	+ 0,31
27,68	19,47	19,27	+ 0,20
32,17	25,04	25,05	— 0,01

Wir wollen die Zahlwerthe nicht unnöthig vermehren; die hier gegebenen Tabellen, welche die erste, vierte und achte unter den neun von Kirchhoff gegebenen bilden, werden genügen, um zu zeigen, dass hier die Theorie mit den Ergebnissen der Versuche gut übereinstimmt.

Für Gemische solcher Flüssigkeiten, welche schon bei niederen Temperaturen beide merklich Dämpfe entwickeln, so dass der Dampf des Gemisches nicht ohne wesentlichen Fehler als reiner Dampf der leichter flüchtigen Flüssigkeit angesehen werden kann, ist die Kirchhoff'sche Formel nicht mehr anwendbar.

Bei dem Mischen von solchen Flüssigkeiten, welche schon bei niedrigen Temperaturen beide merkliche Dampfmengen entwickeln, sind ganz eigenthümliche Erscheinungen beobachtet worden, welche eine besondere Behandlung erfordern würden.

Es zeigt sich nämlich, dass, wenn man zwei solche Flüssigkeiten mit einander mengt, die Dampfspannung des Gemisches nicht gleich der Summe der Dampfspannungen der reinen Flüssigkeiten, sondern meist beträchtlich niedriger ist. Bussy und Buignet[1]) fanden z. B., dass, wenn sie 1 Aequivalent reine Cyanwasserstoffsäure und 3 Aequivalente Wasser mengten, die Dampfspannung nur 73,3 Procent von der Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile betrug; gleichzeitig trat bei der Mischung eine beträchtliche Temperaturerniedrigung von nahe 10° C. und eine bedeutende Volumencontraction ein. Späterhin untersuchten dieselben Physiker noch zahlreiche Mischungen sich gegenseitig lösender, leichtflüchtiger Flüssigkeiten. Bei allen diesen Mischungen war die Dampfspannung des Gemisches niedriger als die Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile und immer war die Mischung von einer Volumencontraction begleitet; in den meisten Fällen fand eine Temperaturerniedrigung, in den wenigsten Fällen eine Erwärmung bei der Mischung statt.

Die Mischung derselben Flüssigkeiten kann je nach dem Mischungsverhältnisse entgegengesetzte Temperaturänderungen bewirken.

Es scheint, als ob es sich hier nicht um einfache Lösungserscheinungen, sondern um die Bildung sehr lockerer chemischer Verbindungen und deren Mischung mit der anderen Flüssigkeit handelte. Die grössten Temperaturänderungen treten z. B. meist dann ein, wenn die Flüssigkeiten in Gewichtsmengen gemischt werden, welche bestimmte ganze Vielfache ihrer Atomgewichte sind.

Die Spannkräfte einiger Gemische von Flüssigkeiten sind bei verschiedenen Temperaturen von Regnault[2]) und von Wüllner[3]) gemessen worden.

---

[1]) Bussy und Buignet, Comptes rendus Bd. 58, S. 790 bis 794, und Comptes rendus Bd. 59, S. 673 bis 688 und ferner Bemerkungen hierzu von Deville, Pasteur, Favre und Bussy in demselben Bande S. 783 bis 786.

[2]) Regnault, Mémoires de l'Académie Bd. XXVI.

[3]) Wüllner, Pogg. Ann. Bd. 129, S. 353 bis 366.

Diese Fälle bedürfen einer besonderen Untersuchung, welche jedoch in der Hauptsache nach denselben Principien zu führen wäre, welche der Kirchhoff'schen Formel zu Grunde liegen.

Da es sich aber wahrscheinlich hier überhaupt sehr selten um reine Lösungserscheinungen, sondern in den meisten Fällen, wie schon erwähnt, gleichzeitig um die Bildung lockerer chemischer Verbindungen handelt, so versparen wir diese Untersuchungen auf die eigentliche Thermochemie, welche als zweiter Gegenstand im nächsten Bande dieses Buches ausführlicher behandelt werden soll.

Ende des ersten Bandes.

ALPHABETISCHES

SACH- UND NAMEN-REGISTER

ZUM

ERSTEN BANDE.

A.

Absoluter Nullpunkt, Unerreichbarkeit desselben 107, Bedeutung desselben 464, Lage desselben 464.
Absolute Temperatur 403, 463.
Absorption, Spectrum des Chlorophylls 127, der Gase 750—763.
Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze 263, 541, 547; der Dämpfe vom Mariotte- und Gay-Lussac'schen Gesetze 698—705.
Adiabatische Coefficienten 503.
Aequivalent, mechanisches der Wärme 11, 12, 30, 59, 74, 93, 115, 186—193, 61, 209, 218, 232, 558, 618; Unveränderlichkeit desselben 212.
Aequivalenz der Verwandlungen 137, 405; der Wärmeerscheinungen 174.
Aequivalenzwerth 405.
Aether, phys. Const. desselben 490, 560, 582, 584, 587, 595, 623, 685.
Aggregatzustand, Aenderung desselben 559.
Alkohol, specifische Wärme desselben 490; Ausdehnungscoefficient 490; Compressionscoefficient 490; kritische Temperatur 560, 685; Spannkraft etc. 595; specifische Wärme des Dampfes 622; innere latente Wärme 685.
Amalgame, elektromotorische Kraft derselben 65.
Amagat, Verhalten verdünnter Gase 547.
Andrews, Kritische Temperatur 561.
Arbeit, Definition 2; gleich Aenderung der lebendigen Kraft 3, 150; Maass derselben 3; innere und äussere 24; innere in Krystallen etc. 89; Verhältniss der inneren und äusseren Arbeit bei Gasen 265; Graphische Darstellung der äusseren Arbeit 207, 412; desgl. der inneren Arbeit 413.
Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten 751—764; fester Salze 764—783.
Ausdehnung der Gase 265, Ausdehnung längs einer adiabatischen Curve 270.
Ausdehnungsgesetz, der Gase 88; Unstetigkeit desselben 559.
Ausdehnungscoefficient des Wassers 487; des Alkohols 490; des Aethers 490; des Quecksilbers 491; des Kautschuks 532; einiger Metalle 495, 519; adiabatischer 504; Beziehungen desselben zum Elasticitätscoefficienten 524.

Ausfluss von Flüssigkeiten 196; von Dampf (Hirn) 217; neue Darstellung des Ausflusses der Gase durch Zeuner 304; Ausflussexponent 310.
Ausströmen von Gasen 283, aus einem Gefässe in ein anderes 296; von Luft in die Atmosphäre 301; Einströmen in ein Gefäss 301; von Dämpfen 631.
Avenarius, Kritische Temperatur 564, 685.
Axiom, Clausius'sches, vom Uebergange der Wärme 109; von Newton 152.

B.

v. Babo, Dampfspannungen der Salzlösungen 769.
Bauschinger, Ueberströmen von Gasen zwischen zwei Gefässen 296.
Béclard, Versuche über Erwärmung arbeitender Muskeln 67.
Bernoulli, D., Gastheorie 72.
Beweis des zweiten Hauptsatzes, Allgemeines 391, von Carnot und Clausius 368.
Blaserna, physikalisches Verhalten d. Kohlensäure 548.
Blei, physikalische Constanten 519.
Blut, Farbenbeziehungen desselben zur mechanischen Wärmetheorie 133.
Boltzmann, Herleitung des zweiten Hauptsatzes aus mechanischen Principien 425, 452.
Buffon, Erhaltung der Sonnenwärme 69.
Bunsen, Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke 654; Absorptionscoefficient der Gase 762.

C.

Caignard Latour, kritische Temperaturen 560.
Calorimetrie 177, 230.
Carnot, Beweis des zweiten Hauptsatzes 366; Entdeckung des zweiten Hauptsatzes 358, 366; Carnot'sche Function 403, 463; Einführung der Kreisprocesse 25; Irrthum seiner Theorie 75; Kreisprocess des Carnot 320, 322, 324, eines beliebigen Körpers 360.
Centralkräfte 153.
Charles, Priorität gegen Gay-Lussac 88.
Chemische Verbindungen, Bildung derselben sind Wärmequellen 63.
Chlorkohlenstoff, physikalische Const. desselben 595, 625, 685.
Chloroform, physikalische Const. desselben 595, 625, 685.
Chlorophyll, Spectrum desselben 127.
Clapeyron, Bedeutung desselben für die Geschichte der mechanischen Wärmetheorie 75; Gleichung desselben 614.
Clausius, Axiom desselben 109, 369; Besprechung der Hirn'schen Versuche 83; Beweis des zweiten Hauptsatzes 368; Verallgemeinerung dieses Beweises 395—403; Entdeckung des zweiten Hauptsatzes 144, 358, 452; Herleitung des zweiten Hauptsatzes aus allgemeinen mechanischen Principien 425, 436, 452; Condensation des Wasserdampfes bei Expansion: Entdeckung 102; Berechnung derselben 217, 606; Entropie 136; Disgregation 138; Formel bei nicht umkehrbaren Kreisprocessen 416; Allgemeine Formeln aus den Hauptsätzen 469 etc.; Formeln für Verdampfung 579; Dampfdichte 617; Thermische Curven der Dämpfe 677; Dampfmaschinentheorie 720; Moleculartheorie der Gase 98; Virial 437; variirende Bewegung eines Punktes 446; Widerlegung der Rankine'schen Hypothese 383; Strahlung zwischen zwei Flächen 384—388.
Clément und Desormes, Best. des Verhältnisses der specifischen Wärmen 274.
Colding, Geschichtliche Bedeutung desselben 77.
Colladon, Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Wasser 507.
Compression entwickelt Wärme in Flüssigkeiten 484, in Gasen 240; in festen Körpern 517.
Compressionscoefficient, Definition desselben 447, 499; adiabatischer 504; einiger Flüssigkeiten 488—491.

Condensation des Wasserdampfes bei Expansion 102, 216, 606.
Contractionscoefficient 311.
Constanten der Wärmelehre 178.
Coriolis, mechanisches Theorem desselben 87.

D.

Dahlander, Beziehung zwischen Ausdehnungscoefficient und Elasticitätscoefficient 525.
Dämpfe, Arbeitsleistung derselben 99; Dichte derselben 597, 670; s. Ueberhitzter Dampf, s. Spannkraft.
Dampfmenge, Curven constanter, 684.
Dampfmantel 724.
Dampfmaschine, Vorgänge in derselben 199; Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme durch dieselbe 14; Carnot's Theorie derselben 82; Hirn's Versuche 200; Theorie derselben 716—734.
Dampfwärme 569, 584; innere 685.
Davy, Reiben von Eis 74, 198.
Dehnung, Wärmeerscheinung bei derselben 512.
Desormes, Bestimmung von $\frac{c_p}{c_v}$ 274.
Dichte der Wasserdämpfe 597, 615.
Disgregation 138.
Donny, Siedeverzug 567.
Druck, Maximalwerth bei Dämpfen 565..

E.

Edlund, Wärmeerscheinungen bei Dehnungen 222, 522.
Einströmen von Luft in ein Gefäss 301; in das Vacuum 303.
Eis, Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke 659; Plasticität und Regelation 663; Wärme durch Reibung des Eises 74.
Eisen, physikalische Constanten desselben 495, 519, 521.
Elasticitätscoefficient, Definition 494; einiger Metalle 495, 519, 522; adiabatischer 503; Beziehung zum Ausdehnungscoefficienten 526.
Elektromagnetische Maschinen sind Wärmemaschinen 52, 55; Eintheilung derselben 52; Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme an denselben 54; nicht praktisch nutzbar 58; Wärmeentwickelung an denselben 59; Vollständige Umsetzung der Wärme 113.
Elektrische Kräfte, Natur derselben 116.
Elektromotorische Kraft, Beziehung derselben zur Verbindungswärme 64.
Elektrolytische Convection 121.
Energie, Definition und Eintheilung 157, 158, 216; innere der Gase 256, 741; Aenderung derselben beim Ausflusse 263; Tendenz derselben zu entarten 143, 379; Rankine's Hypothese über die Wiederherstellung der äusseren Energie 381; Untersuchungen über innere Energie 735—750; innere der Flüssigkeiten 744; desgl. der Dämpfe 745.
Entropie 136.
Ericsson, Verwandlungscoefficient seiner Maschine 105, 343.
Exner, Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im Kautschuk 538.

F.

Fairbairn, Dampfdichte 597.
Faraday, Entdeckung der elektrischen Induction 110.
Favre, Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme 54, 195; Erklärung, warum ein Daniellelement nicht Wasser zersetzt 64.
Fizeau, Interferenz der Wärmestrahlen 9.

Fluth verzögert Erdrotation 131.
Flüssigkeiten, Erwärmung bei Compression derselben 485; Gesammtwärme 582; specifische Wärme 583; Verdampfungswärme 584; kritische Temperatur 560, 685.
Flüssigkeitswärme 571.
Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles; Laplace'sche Correction derselben 211, 279; Bestimmung derselben 279, 506.
Foucault, Interferenz der Wärmestrahlen 9; Versuch über Erwärmung durch Induction 60.
Function, Kräftefunction 155; Carnot'sche 403.

G.

Gase, Arbeitsleistung derselben 99; Definition der vollkommenen Gase 173, 204, 238; Constanten der Gase 253; Mechanisches Wärmeäquivalent aus denselben 209, 235—249, 558; Wärmeentwickelung derselben 204; Temperaturerniedrigung derselben bei Expansion 29; Abweichungen derselben vom Mariotte'schen etc. Gesetz 265, 541, 547; Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Volumen 274; innere Energie derselben 251, 741; Auflösung derselben in Flüssigkeiten 760—763; Moleculartheorie derselben 28, 72, 95; Ausdehnung derselben 265; Ausdehnung längs einer adiabatischen Curve 270; Ausfluss derselben 287—291; Kreisprocesse derselben 215; adiabatische Curven derselben 321; isothermische Curven 321.
Gay-Lussac, Historisches über dessen Gesetz 88; Bestimmung der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volumen 274; Auflösungswärmen 781.
Gerland, Verhalten des Chlorophylls 129.
Gesammtwärme, Definition 579; einiger Flüssigkeiten 582.
Geschichte der mechanischen Wärmetheorie 72, 147.
Giffard, Injector 647.
Gleichgewicht der Temperatur 167, 173.
Gough, abnormes Verhalten des Kautschuks 94, 533.
Govi, falsche Erklärung des abnormen Verhaltens des Kautschuks 94.
Grenzcurven, Definition 667.
Graphische Darstellung der thermischen Curven 406; der äusseren und inneren Arbeit 412; des Wärmegewichtes oder Verwandlungswerthes 421.
Grashof, Ausfluss der Gase 284; adiabatischer Elasticitätscoefficient 507; adiabatische Curve der Dämpfe 674; Zustandsgleichung der überhitzten Dämpfe 711.
Grassi, Compressionscoefficienten 487—492.

H.

Hamilton'sches Princip 427; Beziehungen desselben zum zweiten Hauptsatze 431.
Hauptsatz, erster der mechanischen Wärmetheorie, allgemeine Form desselben 216, 467; Anwendung auf vollkommene Gase 204; Anwendung auf Schmelzung 609; Anwendung auf wirkliche Gase 254 etc.; Ableitung allgemeiner Formeln aus demselben 467; Anwendung auf Verdampfung 753.
Hauptsatz, zweiter der mechanischen Wärmetheorie. Einfache Form desselben 358; vorläufige Formulirung desselben 365; Besprechung des Clausius'schen Beweises desselben, Entdeckung desselben etc. 358, 366; Beweis von Carnot 366; Abänderung des Carnot'schen Beweises 369; Einwendungen: von Hirn 83, 371, 374, von Rankine 384, von Wand 389; Verallgemeinerung des Beweises 391; allgemeiner Ausdruck desselben durch Formel 414; Herleitung desselben aus mechanischen Principien 425—465; Beziehungen desselben zum Hamilton'schen Princip 431; Anwendung desselben auf Volumenänderungen 474; Anwendung auf Verdampfung 612; Anwendung desselben auf Schmelzung 653.

Heissluftmaschine, ob der Dampfmaschine überlegen 39, 51; Kreisprocesse derselben 313—357; Verwandlungscoefficient derselben ein Maximum 335; von Stirling 339—343, von Ericsson 343, von Joule 354.
Helmholtz, Beziehungen der mechanischen Wärmetheorie zu elektrischen Erscheinungen 65; Bedeutung der Arbeiten desselben für die Geschichte der mechanischen Wärmetheorie 75; elektrolytische Convection 121; Centralkräfte 153; Tendenz die äussere Energie zu zerstreuen 379; Carnot's Function 403. 463.
Herapath, Moleculartheorie der Gase 98.
Herwig, Verhalten überhitzter Dämpfe 698—705.
Hirn, Bestimmung des mechanischen Aequivalents der Wärme an Dampfmaschinen 17, 200—203, desgl. an arbeitenden Menschen 66, desgl. durch Stossversuche 218—221; scheinbare Widersprüche gegen den Clausius'schen Grundsatz 83, 371, 374; Ausströmen von Dampf 217, 610; Modification der Joule'schen Versuche 249; Ueberhitzte Dämpfe 705—710; thermische Curven überhitzter Dämpfe 715; Hirn's Gesetz für überhitzte Dämpfe 705; specifische Wärme von Flüssigkeiten 583.
Holtzmann, Formel für Gase und Dämpfe 403.
Hopkins, Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke 657.
Horstmann, Dampfdichten 696.

I.

Indicator 17.
Induction, elektrische, Entdeckung derselben 57, 110; Beziehung derselben zur mechanischen Wärmetheorie 57; Foucault's Versuch über Erwärmung durch Induction 60; Ableitung der Gesetze 115.
Injector 647.
Isodynamische Curve, Eigenschaften derselben 407, der gesättigten Dämpfe 681; überhitzter Dämpfe 714.
Isothermische Curven im Allgemeinen 406; der Gase 321; Wärmemenge bei Uebergang von einer isothermischen Curve auf eine andere 358; der gesättigten Dämpfe 680; überhitzter Dämpfe 714.

J.

Jochmann, Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze 541 etc.
Joule, Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme 11, 30, 59, 115, 242; Ausdehnung eines Gases ohne Abkühlung 29; Versuche mit Gasen 239—244; Beziehung der elektrischen Erscheinungen zur mechanischen Wärmetheorie 65; Abnormes Verhalten des Kautschuks 93, 531; Moleculartheorie der Gase 98; Ausfluss von Gasen 101; Heissluftmaschine desselben 354; Wärmeentwickelung bei Compression von Flüssigkeiten 481; Wärmeentwickelung bei Dehnung und Pressung fester Körper 517—521.
Juncker, hydraulische Maschine 5.

K.

Kautschuk, abnormes Verhalten desselben 93, 530—540; phys. Const. desselben 534.
Kirchhoff, Untersuchung über Schallgeschwindigkeit 280; über Compressionscoefficienten 493; Untersuchungen über innere Energie 735; Spannkräfte der Schwefelsäurehydrate 787.
Kohlensäure, Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme durch dieselbe 100, 558; specifische Wärme 211; Constanten derselben 258, 541, 558; Thomson's und Joule's Ausflussversuche mit derselben 261; Abweichungen des Kohlensäurethermometers von der absoluten Scala 556.

Kohlrausch, Bestimmung von $\frac{c_p}{c_v}$ 275, Abhängigkeit der Elasticitätscoefficienten von der Temperatur 528.
Kolster, Bemerkung über Ausflusserscheinungen 313.
Kraft, lebendige gl. Arbeit 3; Satz von der lebendigen Kraft 150, 155, Anwendung desselben auf Centralkräfte 153.
Kräftefunction 155.
Kundt, Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in verschiedenen Gasen 281.
Kupfer, physikalische Constanten desselben 495, 519, 522, 528.
Kupffer, falsche Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes 93.
Krebs, Siedeverzug 568.
Kreisprocess, Definition 313; Graphische Darstellung derselben 317; Carnot'scher 320; Carnot'scher eines beliebigen Körpers 360; Verwandlungscoefficient des Carnot'schen 322, 324, 352; beliebiger einer Heissluftmaschine 328, 335; Zeuner'scher Kreisprocess 345—354; umkehrbarer 414; nicht umkehrbarer 417.
Kritische Temperatur 560, 685.

L.

Latente Wärme der Ausdehnung, Definition 178.
Latente Wärme der Verdampfung, Definition derselben 569, 584; innere 685.
Laplace und Lavoisier, Stellung derselben zur mechanischen Wärmetheorie 73, 184; Laplace'sche Correction der Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit 210, 279, 507.
Loschmidt, über den zweiten Hauptsatz 459.
Licht, Identität mit Wärme 8; Beziehung zur Vegetation 66, 125, 127.
Lommel, Verhalten des Chlorophylls 129.
Luft, mechanisches Aequivalent 209, 558; specifische Wärme 253, 278; Constanten derselben 253, 541, 558; Thomson's und Joule's Versuche mit derselben 260; Ausströmen in die Atmosphäre 300.
Luftthermometer, Abweichungen von der absoluten Scala 555.

M.

Marcet, Siedeverzug 568.
Mariotte'sches Gesetz, Abweichungen der Gase von demselben 263, 548, desgl. der Dämpfe 698—705.
Marly, Wasserhebungsmaschine 5.
Masson, falsche Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes 93; Bestimmung d. Verh. $\frac{c_p}{c_v}$ 282.
Maxwell, adiabatischer Elasticitätscoefficient 506.
Matthiessen, Ausdehnungscoefficient des Wassers 488; einiger Metalle 495.
Mayer, R., Bedeutung der mechanischen Wärmetheorie für die organische Natur 66; Erhaltung der Sonnenwärme 69; Bedeutung desselben für die Geschichte der mechanischen Wärmetheorie 75; Ebbe und Fluth 131; Farbenunterschied der Blutarten 133; Mayer'sche Annahme bei Gasen 540.
Mechanisches Wärmeäquivalent, Bestimmung desselben durch Rumford 75; falsche Bestimmung desselben durch Masson und Kupffer 93; Tabelle verschiedener Bestimmungen desselben 61, 209; Bestimmungen von Joule 11, 30, 59, 115, 186—193, 235; Bestimmung desselben durch Edlund 232; Bestimmungen desselben von Hirn 203, 196, 218, 558; Bestimmungen anderer Art 558; Unveränderlichkeit 212.
Mechanische Wärmetheorie, Grenzen derselben 71; Kurze Geschichte derselben 148; Methode derselben 149.

Melloni, Wärmestrahlung 8.
Mendelejeff, Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze 548.
Messing, physikalische Constanten 512, 528.
Moleculartheorie der Gase 28.
Mohr, Bedeutung seiner Arbeiten in der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie 78.
Mousson, Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke 661.
Moutier, Bestätigung der Kirchhoff'schen Formeln über Lösungswärmen 779—782.
Müller, J. J., über adiabatische Coefficienten 503; über specifische Wärme der Dämpfe bei constantem Dampfvolumen 629.
Muskelfaser, abnormes Verhalten derselben 540.
Muskelarbeit, Erklärung derselben aus der mechanischen Wärmetheorie 67.

N.

Napier, Versuche über Ausfluss der Dämpfe 313.
Neumann, Mechanische Energie der Schwefelsäure 784.
Newton, mechanische Axiome 152.

O.

v. Oettingen, Kreisprocess der Gase 315, Verwandlungscoefficient 317.
Organische Natur in ihrer Stellung zur mechanischen Wärmetheorie 66; Einwendungen gegen den zweiten Hauptsatz 389.

P.

Pasteur, Alkoholgährung 126.
Perpetuum mobile, Unmöglichkeit desselben 4, 80, 154.
Person, Auflösungswärmen 775.
Plasticität des Eises 663.
Platin, physikalische Constanten desselben 495.
Poisson'sche Gleichung für Gase 297; Annahme über den cubischen Compressionscoefficienten 493.
Polarisation der Elektroden 122.
Pressung, Wärmeerscheinung bei derselben 517—522.
Pressungscoefficient, thermischer, Definition 499; adiabatischer 504.

Q.

v. Quintus-Icilius, Bestimmung des mechanischen Aequivalentes d. Wärme 61.

R.

Rankine, Entdeckung der Condensation des Wasserdampfes bei Expansion 41, 102; zu allgemeine Auffassung der mechanischen Wärmetheorie 148; Wirbeltheorie 214; Bemerkungen über Ausflusserscheinungen 313; Hypothese über die Wiederherstellung der äusseren Energie 381; Widerlegung dieser Hypothese 382; Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze 546; Spannkraftsformeln 596.
Regeneratoren 103.
Regelation 663.
Regnauld, elektromotorische Kraft der Amalgame 65.

Regnault, Wiederholung der Joule'schen Gasversuche 32; Versuche über Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles 279; Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze 264, 541; Messungen der Spannkräfte 585—595; Messungen der Verdampfungswärmen 582; specifische Wärmen von Flüssigkeiten 583; Spannkräfte von Flüssigkeitsgemischen 586.
Reibung, Definition derselben 6, 185; des Blutes in den Gefässen 124; Erklärung derselben nach alter Anschauung 197.
Reibungsversuche, von Joule 187—195; von Favre 195; von Hirn 196; von Violle und Laboulaye 558.
Reichenbach, Wasserhebungsmaschine 5.
Reusch, abnormes Verhalten der Guttapercha 94, 540.
Reye, Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze 265.
Röntgen, Quotient der specifischen Wärmen von Luft 211, 277; von Kohlensäure 211, 277; von Wasserstoff 277.
Roux, Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles 279.
Rüdorf, Auflösungswärmen 769.
Rumford, Reibungsversuche desselben 74, 198.

S.

Salze, Auflösungserscheinungen derselben 764—783.
Salzlösungen, Dampfspannungen derselben 763—782; Mischung derselben 763—782.
Sauerstoff, Mechanisches Aequivalent der Wärme aus demselben bestimmt 209, 235; physikalische Constanten desselben 253, 211.
Scalen, thermische 167—170.
Schemnitz, Luftcompressionsmaschine 30.
Schmelzen, Anwendung des ersten Hauptsatzes auf dasselbe 609; Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf dasselbe 653.
Schmelztemperatur, Abhängigkeit vom Drucke 653; einiger Substanzen 655—657.
Schmulewitzsch, Abnormes Verhalten des Kautschuk 537; desgl. der Muskelfaser 540.
Scily, Beziehungen des zweiten Hauptsatzes zum Hamilton'schen Principe 431—433.
Schwefelkohlenstoff, physikalische Constanten 626, 685.
Schwefelsäure, Spannkräfte der Gemische derselben 788.
Schwingungen, Sätze von den kleinsten 162.
Sieden 566.
Siedetemperatur 565—572.
Siedeverzug 566.
Seguin, zur Theorie der Dampfmaschinen 133.
Siemens, Ausdehnung überhitzten Wasserdampfes 698; Wassergasmaschine 734.
Silber, physikalische Constanten desselben 495.
Sonnenwärme, Ursachen ihrer Erhaltung 69.
Spannkräfte, Regnault's Messungen derselben 585; einiger Flüssigkeiten 587, 595; Rankine's Formeln 596; der Salzlösungen 764—783; der Flüssigkeitsgemische 787.
Specifische Wärme im Allgemeinen, Allgemeine Auffassung derselben durch Zeuner 308, 345.
Specifische Wärme bei constantem Drucke, Definition 181; einiger Gase 204; einiger Flüssigkeiten 491, 583; einiger Metalle 495; der gesättigten Dämpfe 579, 604, 619; überhitzter Dämpfe 693.
Specifische Wärme bei constantem Volumen, Definition 178; der Gase 204, Bestimmung des Verhältnisses $\frac{c_p}{c_v}$ 273, 282, 506; einiger Flüssigkeiten 489—491; einiger Metalle 495, 512, 523; der Dämpfe bei constantem Dampfvolumen 629.
Spectrum des Chlorophylls 127.

Stationäre Bewegung 437.
Stickstoff, mechanisches Wärmeäquivalent aus demselben bestimmt 209, 235; specifische Wärme desselben 211; physikalische Constanten desselben 253.
Stirling, Heissluftmaschine 43, 339—343.
Strahlung zwischen zwei Flächen 384—388.
Sturm, Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles im Wasser 507.

T.

Tate, Dampfdichte 597.
Temperatur, Definition 166. 459; Gleichgewicht derselben 167, 173; Scalen derselben 167.
Tendenz der Wärme von heisseren Körpern auf kältere überzugehen 50.
Thermochemische Bestimmung der elektromotorischen Kraft 123.
Thermometer, Erfindung desselben 170.
J. Thomsen, calorimetrische Untersuchungen 762, 779, 786.
J. Thomson, Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke 658.
W. Thomson, Versuche mit Joule über Gasausfluss 34, 256—270; Princip dieser Versuche 101, 254; Erklärung der Sonnenwärme 70; Tendenz der Zerstreuung der Energie 143, 379; Definition der Temperatur 463; Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke 659; Untersuchungen über innere Energie 735.
Thomson'sche Gleichung $l = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial p}{\partial t}$ 475; Anwendung dieser Gleichung auf feste Körper 492; Unvollständige Bestätigung derselben 524.
Tyndall, Gletschertheorie 666.

U.

Ueberhitzter Dampf, Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze 692, 699; specifische Wärme desselben 693; Volumen 698; Thermische Curven desselben 705—710; Zustandsgleichung desselben 711; isodynamische Curve desselben 714; isothermische Curve desselben 714; Maschinen mit überhitztem Dampfe 729—734.
Ueberschmelzen 611.
Ueberströmen eines Gases zwischen zwei Gefässen 296.

V.

Variirende Bewegung eines Punktes 441.
Vegetation, Beziehung zum Licht 66; ohne Licht 125.
Verdampfung, Anwendung des ersten Hauptsatzes auf dieselbe 573; Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf dieselbe 612.
Verdampfungswärme einiger Flüssigkeiten 584; des Wassers 588.
Verwandlungscoefficient, Definition, Vorwort 47, 315; Maximum desselben 47; der Ericsson'schen Maschine 104; des Carnot'schen Kreisprocesses 322; Maximum desselben bei Heissluftmaschinen 335; beliebiger Maschinen 422; einer Dampfmaschine mit vollständiger Expansion 717; desgleichen mit unvollständiger Expansion 722.
Verwandlungen, Aequivalenz derselben 137, 405.
Verwandlungswerth 405; Formel desselben 420; graphische Darstellung desselben 420.
Villari, abnormes Verhalten des Kautschuks 535.
Virial, Beziehung zur lebendigen Kraft 437.
Volumenänderungen, Wärmeerscheinungen bei denselben (Edlund) 222—232, Joule 481; Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf dieselben 474; Erwärmung bei, Thomson's Formel 481.

W.

Wallrath, Erwärmung desselben durch Compression 484.
Wand, Einwendungen gegen den zweiten Hauptsatz 389.
Wärme durch Auflösung von Zink 54; siehe latente, specifische, Verdampfungs- etc. Wärme; Entwickelung derselben 20; Entziehung derselben 23; strahlende 214.
Wärmeäquivalent 177; siehe Mechanisches Aequivalent, Aequivalent.
Wärmeentwickelung, Definition 20; bei Compression von Gasen 239; bei Compression von Flüssigkeiten 481; bei Dehnung fester Körper 513.
Wärmegewicht 420.
Wärmemenge, Definition 177; Ermittelung derselben 215.
Wärmequellen, Reibung 11, 30, 187, 195; elektrischer Strom 62; Induction 60; chemischer Process 62; Volumenänderung 222, 481.
Wasser, Wärmeentwickelung desselben durch Compression 485; physikalische Constanten desselben 487, 560, 588—595, 685.
Wasserdampf, Tabelle für denselben 588—595; Dichte desselben 597, 670: specifische Wärme des gesättigten 604; specifische Wärme des überhitzten 694; specifisches Volumen des überhitzten 697; Ausdehnungscoefficient desselben 698.
Wasserstoff, Mechanisches Wärmeäquivalent mit demselben bestimmt 209, 235; physikalische Constanten desselben 211, 253, 278; Verbrennungswärme desselben 63; Thomson's und Joule's Versuch mit demselben 263.
Waterson, Erhaltung der Sonnenwärme 70.
Watt, Indicator 17; Dampfmantel 724.
Weisbach, Ausflussformel für Gase 294.
Wertheim, Annahme über den Compressionscoefficienten 493; Bestimmung einiger Elasticitätscoefficienten 528.
Windhausen, Eismaschine 301.
Witte, Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Volumen 279.
Wirkungsgrad nach Zeuner 315; siehe Vorrede.
Wüllner, Dampfspannungen der Salzlösungen 769; desgl. von Flüssigkeitsgemischen 789.

Z.

Zeuner, Ausfluss der Gase 283; neue Darstellung der Ausflusserscheinungen 304; Allgemeinere Auffassung der specifischen Wärme 308; Ausflussexponent 310; Kreisprocess desselben 345; Graphische Darstellung des Wärmegewichtes 420; Definition der absoluten Temperatur 463; Ausströmen von Dämpfen 631; Theorie des Injectors 647; Dampfdichte 670; adiabatische Curve der Dämpfe 674; isodynamische Curve der Dämpfe 683; Curve constanter Dampfmenge 684; innere latente Wärme 685.
Zink, Verbindungswärme desselben 54; Auflösung in Säuren 123.

